

## PARTNERSHIP COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 13 September 2001 (13.09.01)	To:  Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  in its capacity as elected Office
International application No. PCT/DE00/03408	Applicant's or agent's file reference Alc 4/PCT
International filing date (day/month/year) 29 September 2000 (29.09.00)	Priority date (day/month/year) 07 October 1999 (07.10.99)
Applicant BAUER, Ralf-Uwe et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

24 April 2001 (24.04.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

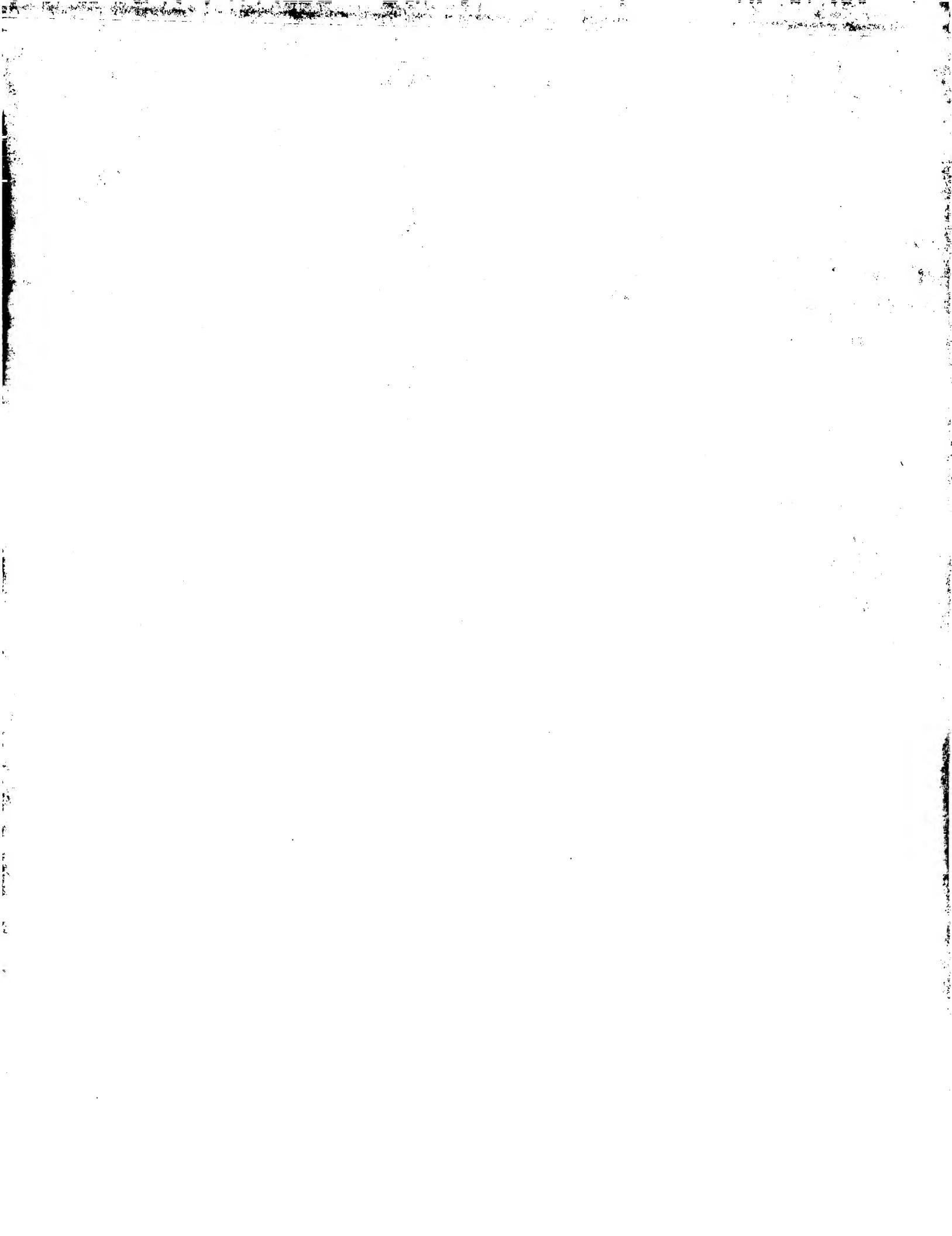
\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  R. Forax  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/25515 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D01F 2/00, C08J 5/18, C08L 1/02, C08B 1/00 // C08L 1/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03408

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. September 2000 (29.09.2000)

(25) Erreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 48 401.5 7. Oktober 1999 (07.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ALCERU SCHWARZA GMBH [DE/DE]; Breitscheidstrasse 148, 07407 Rudolstadt (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Ralf-Uwe [DE/DE]; Am Anger 9, 07407 Rudolstadt (DE). KIND, Uwe [DE/DE]; Kastanienring 37, 07407 Rudolstadt (DE).

(74) Anwalt: BRANDENBURG, Thomas; Frankfurter Strasse 68, 53773 Hennef (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD; TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Titel: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE SHAPED-BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSE-FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cellulose shaped bodies such as fibers, filaments or films from TCF- or ECF bleached cellulose wherein cellulose is dissolved in an aqueous tertiary amine oxide to produce a formable cellulose solution. The cellulose solution is shaped and thereby the shaped body is formed by coagulation of the shaped solution. Said method is characterized in that in order to reduce the degree of cellulose degradation, TCF-bleached cellulose having a carboxyl group content in the range of 1 to 35  $\mu\text{mol/g}$  or ECF-bleached cellulose having a carboxyl group content in the range of 1 to 50  $\mu\text{mol/g}$  is employed. The inventive method enables said cellulose shaped-bodies to be produced having a reduced degree of cellulose degradation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt. Durch das Verfahren können Cellulose-Formkörper mit verringertem Celluloseabbau hergestellt werden.

WO 01/25515 A1



Alceru Schwarza GmbH  
07407 Rudolstadt

### Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den gebleichten Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloseslösung auflöst, die Celluloseslösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines TCF- oder ECF-gebleichten Zellstoffs zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern.

Die Probleme des Viskoseverfahrens führten zur Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung regenerierter Cellulose-Formkörper, bei denen die Cellulose ohne chemische Modifizierung in Lösung gebracht wird. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Fasern und Filamente werden unter der Bezeichnung "Lyocell" zusammengefaßt. Besonders geeignete organische Lösungsmittel sind tertiäre Aminoxide, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO). Ein Verfahren zur Bildung einer Celluloseslösung in wässrigem NMMO ist aus DE-A 44 41 468 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper aus diesen Lösungen ist in EP-A 0 574 870 beschrieben.

In dieser Lösung erfährt die gelöste Cellulose und das Lösungsmittel unter den thermischen Bedingungen einen chemischen Abbau, was zu Verfärbungen der Spinnlösung führt. Trotz intensiven Auswaschens der gebildeten cellulosischen Formkörper verbleiben färben-



de Stoffe in dem Formkörper, wodurch dessen Weißgrad beeinträchtigt wird. Zur Verringerung des genannten Abbaus wird daher der Spinnlösung ein Stabilisator zugesetzt. Geeignete Stabilisatoren sind aus EP-A 0 047 929 und DD 218 104 bekannt.

Aus WO 97/23666 ist bekannt, daß der Einsatz von TCF-gebleichtem Zellstoff beim Lyocell-Verfahren zu Formkörpern mit einem höheren Weißgrad führt als der Einsatz eines ECF-gebleichten Zellstoffs. Beide Zellstoffe werden mit ähnlich hohen Ausgangsweißgraden um 90% und hohen Reinheiten, insbesondere bezüglich des Lignin-gehalts bereitgestellt. Es erschien daher fraglich, ob der TCF-Zellstoff generell bessere Weißgrade der aus diesem Zellstoff hergestellten Cellulose-Formkörper ergibt als ein ECF-Zellstoff.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern mit verringertem Celluloseabbau ausgehend von TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff. Die Verringerung des Celluloseabbaus soll im wesentlichen ohne besondere Maßnahmen im Lyocellverfahren erreicht werden. Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Es wurden Zellstoff- und Faserweißgrade verschiedener Zellstoff-provenienzen bestimmt, die entweder ECF- oder TCF-gebleicht waren. Die Bestimmung des Weißgrades an dem Zellstoff wurde nach DIN 53145, Teil 2 durchgeführt. Die Bestimmung des Weißgrades der Faser erfolgte nach der in WO 97/23666, Seite 6, beschriebenen Methode. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Zellstoffe nach der Cuoxam-methode betrug etwa 550. Die am Zellstoff und an der Faser gemessenen Weißgrade sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

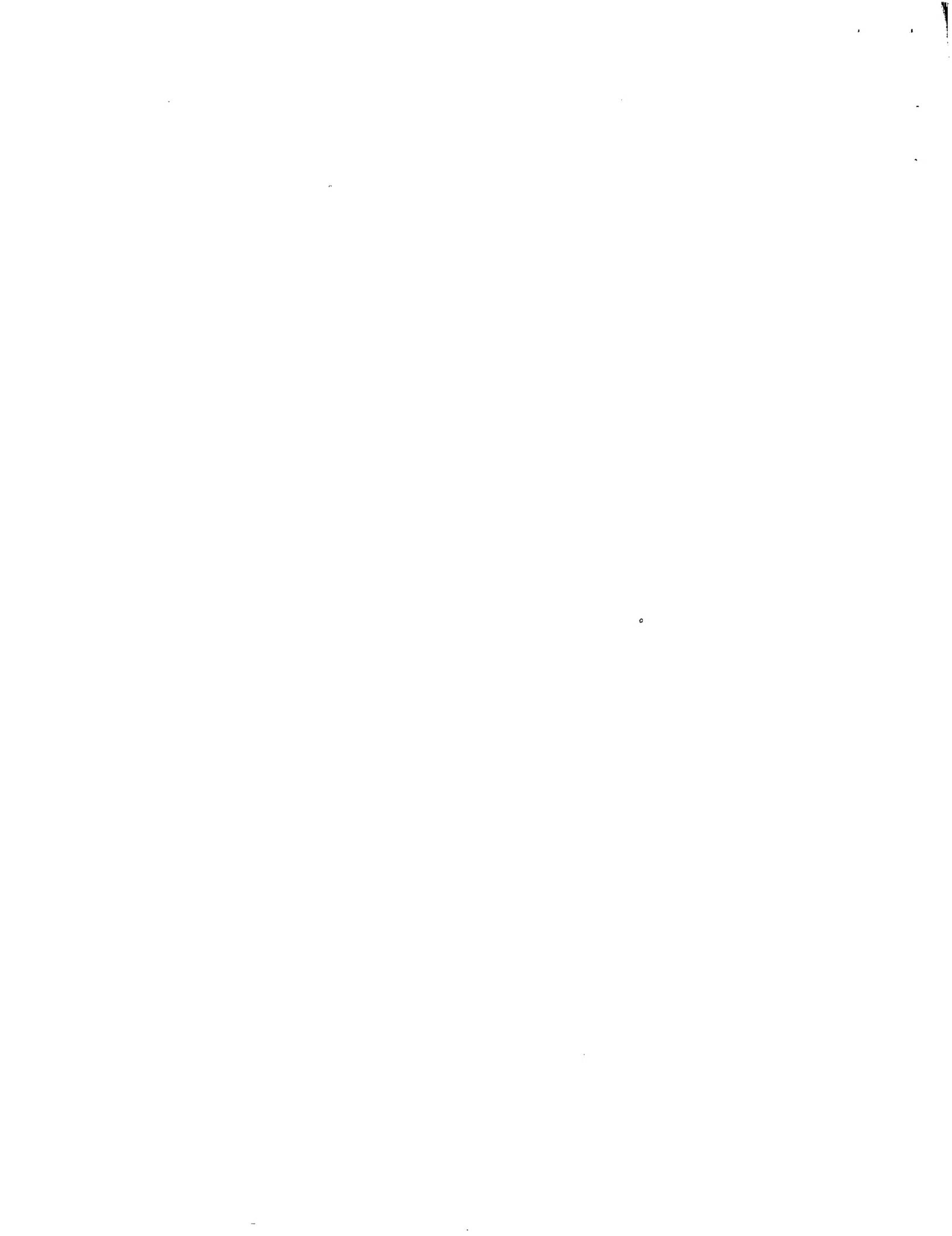


Tabelle 1

Weißengrad / Zellstoffquelle	Herstellungsverfahren	Ausgangsweißengrad im Zellstoff	Weißengrad der ersponnenen Faser
Cellunier F Fa. Rayonier USA	ECF (ElementarChlor-Frei)	89,9	55,0
Temfilm Beispiel 1 Fa. Tembec Canada	TCF (TotalChlorFree)	87,5	55,3
ALICELL Fa. Western Pulp USA	ECF	88,2	58,6
MoDo Fa. MoDo Paper	TCF	93,7	58,4
Temfilm Fa. Tembec Canada	TCF	89,2	58,6

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei den ECF- oder TCF-gebleichten Zellstoffen verschiedener Provenienzen der Weißengrad in einem engen Bereich zwischen 87,5 und 93,7 liegt. Die Weißengrade der ersponnenen Fasern liegen ebenfalls eng zwischen 55,0 und 58,6 bei einander. Ein höherer Weißengrad der aus TCF-gebleichtem Zellstoff ersponnenen Faser war nicht erkennbar.

Unsere Untersuchungen haben nun ergeben, daß der Celluloseabbau im Verlauf des Lyocellverfahrens, d.h. im wesentlichen von der Bildung bis zur Koagulation der Spinnlösung, von dem Carboxylgruppengehalt des zur Bildung der Spinnlösung eingesetzten, gebleichten Zellstoffs abhängt. Dabei hat sich gezeigt, daß der Celluloseabbau der ersponnenen Faser umso geringer ist, je geringer der Carboxylgruppengehalt des zur Lösungsbildung eingesetzten Zellstoffs ist. Es lassen sich daher nach dem Lyocellverfahren Cellulosefasern mit verringertem Celluloseabbau dadurch herstellen, daß ein TCF- oder ECF-gebleichter Zellstoff mit niedrig gehaltenem Carboxylgruppengehalt zur Bildung der Spinnlösung eingesetzt wird.

Die oben genannte Aufgabe wird daher bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Verringerung



des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß der Celluloseabbau im Zuge der Herstellung und Verarbeitung der Extrusionslösung umso mehr hintan gehalten wird, je geringer der Carboxylgruppengehalt des eingesetzten Zellstoffs ist. Um einen geringen Abbau der Cellulose und des Aminoxids beim Lyocellverfahren zu erreichen, werden bei der Spinnlösungsherstellung TCF- und ECF-gebleichte Zellstoffe eingesetzt, deren Carboxylgruppengehalt in den genannten Bereichen liegt. Zellstoffe mit den genannten Carboxylgruppengehalten können von verschiedenen Zellstoffherstellern hergestellt werden. Durch den verringerten Abbau der Spinnlösungskomponenten entstehen auch weniger färbende Bestandteile, so daß sekundär auch der Weißgrad der gebildeten Formkörper verbessert wird.

Vorzugsweise setzt man in der Lösestufe einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 15 bis 30  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem arboxylgruppengehalt in dem Bereich von 25 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  ein. Die Bestimmung des Carboxylgruppengehalts der einzusetzenden Cellulose kann nach Döring erfolgen, vergl. K. Goetze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 2. Bd. 3. Aufl., 1997, S. 1079.

Das bei dem bevorzugten Verfahren der Erfindung als Lösungsmittel eingesetzte tertiäre Aminoxid ist N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMO-MH).

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann man eine Celluloselösung mit einem Gehalt an Alkalien oder organischen Verbindungen bilden, wobei die letzteren wenigstens vier Kohlenstoffatome, wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Substituenten -X-H enthalten, wobei X die Bedeutung von O oder NR



hat und R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-atomen sein kann. Durch diese Lösungszusätze kann der erfindungsgemäß erreichte geringe Abbau noch weiter reduziert werden. Die Menge der organischen Verbindung kann in dem Bereich 0,01 bis 0,5 Masse-%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge liegen. Geeignete organische Verbindungen sind aus EP-A-0 047 929 bekannt. Eine häufig eingesetzte Verbindung ist Isopropylgallat.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Celluloseabbau auf einen Anteil in dem Bereich von 3 bis 20 Masse-%, bezogen auf den eingesetzten Zellstoff, beschränkt. Vorzugsweise liegt der abgebaute Celluloseanteil in dem Bereich von 8 bis 15 Masse-%.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines TCF-gebleichten Zellstoffs oder eines ECF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  bzw. 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiären Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren. Durch den Einsatz dieser Zellstoffe wird nicht nur der Abbau im Zuge des Lyocellverfahrens verringert, sondern auch der Weißgrad der gebildeten Formkörper erhöht.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele 1 bis 6

Langfaser-Sulfitzellstoff wurde durch alkalische, peroxid-verstärkte Sauerstoffextraktion, dann mit Ozon und mit Peroxid in bekannter Weise gebleicht. Die Bleichmethoden sind beispielsweise in R.P. Singh, The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA beschrieben. Dabei wurden drei verschiedene Carboxylgruppengehalte eingestellt (Beispiele 1 bis 3). Drei weitere Proben des Zellstoffs



wurden mit Hypochlorit gebleicht. An den Zellstoffen wurde der Polymerisationsgrad und der Ausgangsweißgrad nach den oben angegebenen Methoden bestimmt, desgl. der Carboxyl- und Carbonylgruppengehalt des Zellstoffs. Aus den gebleichten Zellstoffen wurden Spinnlösungen mit 13% Cellulose, 10,5% Wasser und 76,5% NMNO in bekannter Weise hergestellt. Die Lösungen wurden nach dem Trocken-Naßverfahren bei 95°C mit einer Düse von 65 µm Lochdurchmesser versponnen. An den erhaltenen Fasern wurde der Polymerisationsgrad und der Weißgrad bestimmt. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte nach der Cuoxam-Methode, die des Faser-Weißgrades nach der oben angegebenen Methode. Die ermittelten Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Bleichung	TCF	TCF	TCF	ECF	ECF	ECF
Carboxylgruppengehalt µmol/g	20,2	24,9	34,8	31,1	35,1	41,2
Carbonylgruppengehalt *) µmol/g	52,1	48,2	35,6	28,1	24,5	82,2
DP Zellstoff	540	547	560	555	566	550
DP Faser	519	505	470	486	485	440
DP Abbau %	3,9	7,7	16,1	12,6	16,8	20,0
Ausgangsweißgrad Zellstoff	93,2	93,5	93,7	93,4	93,1	93,0
Weißgrad Faser	68,9	65,4	68,4	62,8	58,5	50,7

\*) Bestimmung siehe K. Götze, aaO.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt des TCF-gebleichten Zellstoffs und des ECF-gebleichten Zellstoffs ein erheblicher Abfall des Polymerisationsgrades und des Weißgrades der Faserzellulose zu beobachten ist. Für einen gegebenen gebleichten Zellstoff eröffnet die Einstellung seines Carboxylgruppengehalts damit die Möglichkeit, über den Polymerisa-



tionsgrad die textilphysikalischen Eigenschaften der erzeugten Faser zu verbessern. Durch die reduzierte Farbkörperbildung im Zuge des Verfahrens tritt eine langsamere Verfärbung des Spinnbades ein, wodurch sich Kostenvorteile bei der Lösungsmittelregenerierung ergeben.

#### Beispiele 7 bis 10

An vier gebleichten Dissolving-Zellstoffen wurde der Polymerisationsgrad, der Carboxalgruppengehalt sowie der Carbonylgruppengehalt und der Ausgangsweißgrad bestimmt. Aus den Zellstoffen wurden vier Spinnlösungen mit 13% Cellulose, 10,5% Wasser und 76,5% NMMO hergestellt. An den Spinnmassen wurde die Nullscherviskosität bei 85°C gemessen (Haake RS 75, Baujahr 1998). Die Spinnlösungen wurden bei 95°C mit einer Düse von 65 µm Lochdurchmesser nach dem üblichen Trocken-Naßverfahren versponnen. An der Spinnlösung wurde der Polymerisationsgrad der Cellulose bestimmt, ferner an den Fasern der Weißgrad. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiel	7	8	9	10
Provenienz / Pa- rameter	Tembec Temfilm	MoDo Paper	Tembec TemSpr	Rayouler Celluliner
Bleichung	TCF	TCF	ECF	ECF
Nullscherviskosität $\eta_{0,01\text{sec}}$ [Pas]	6967	4855	4730	4720
DP Zellstoff	538	510	520	510
DP Spinnlösung	490	455	452	450
DP Abbau [%]	9,9	10,8	13,1	11,7
Carboxylgruppen- gehalt [ $\mu\text{mol/g}$ ]	20,9	24,4	36,8	28,8
Carbonylgruppen- gehalt [ $\mu\text{mol/g}$ ]	51,3	48,2	24,6	24,3
Ausgangsweißgrad	90,5	92,1	91,1	92,1
Faserweißgrad	62,3	61,2	55,3	58,0



Tabelle 3

Beispiel	7	8	9	10
Provenienz / Pa- rameter	Tembec Temfilm	MoDo Paper	Tembec. TemSpr	Rayonier Cellulier
Bleichung	TCF	TCF	ECF	ECF
Nullscherviskosität $\eta_{0,63^\circ\text{C}} [\text{Pas}]$	6967	4855	4730	4720
DP Zellstoff	538	510	520	510
DP Spinnlösung	490	455	452	450
DP Abbau [%]	9,9	10,8	13,1	11,7
Carboxylgruppen- gehalt [ $\mu\text{mol/g}$ ]	20,9	24,4	36,8	28,8
Carbonylgruppen- gehalt ( $\mu\text{mol/g}$ )	51,3	48,2	24,6	24,3
Ausgangsweißgrad	90,5	92,1	91,1	92,1
Faserweißgrad	62,3	61,2	55,3	58,0

Auch aus den Zahlenwerten der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt des eingestellten Zellstoffs der Celluloseabbau zunimmt und der Faserweißgrad sich gegenüber dem Ausgangsweißgrad verschlechtert.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Lösestufe einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 15 bis 30  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Lösestufe einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 25 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Celluloselösung mit einem Gehalt an Alkalien oder organischen Verbindungen bildet, wobei die letzteren wenigstens 4 Kohlenstoffatome, wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Substituenten -X-H enthalten, wobei X die Bedeutung von O oder NR hat und R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.



6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Celluloseabbau auf einen Anteil in dem Bereich von 3 bis 20%, bezogen auf eingesetzten Zellstoff, beschränkt.

7. Verwendung eines TCF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren.

8. Verwendung eines ECF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren.



## ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt. Durch das Verfahren können Cellulose-Formkörper mit verringertem Celluloseabbau hergestellt werden.



PC

## ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

## Internationales Aktenzeichen

## Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) Alc 4/PCT

## Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern

## Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Alceru Schwarza GmbH  
Breitscheidstr. 148  
07407 Rudolstadt

Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DeutschlandSitz oder Wohnsitz (Staat):  
Deutschland

Diese Person ist Anmelder  alle Bestimmungstaaten  alle Bestimmungstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

## Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Dr. Bauer, Ralf-Uwe  
Am Anger 9  
07407 Rudolstadt

Diese Person ist:

 nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)Staatsangehörigkeit (Staat):  
DeutschlandSitz oder Wohnsitz (Staat):  
Deutschland

Diese Person ist Anmelder  alle Bestimmungstaaten  alle Bestimmungstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

## Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/wird bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:  Anwalt  gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Dr. Thomas Brandenburg  
Frankfurter Str. 68  
53773 Hennef  
Deutschland

Telefonnr.:  
02242 / 90 96 78

Telefaxnr.:  
02242 / 90 97 65

Fernschreibnr.:

Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Kind, Uwe  
Kastanienring 37  
07407 Rudolstadt

Diese Person ist:

 nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)Staatsangehörigkeit (Staat):  
DeutschlandSitz oder Wohnsitz (Staat):  
Deutschland

Diese Person ist Anmelder  alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

 nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder  alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

 nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder  alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

 nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder  alle Bestimmungsstaaten  alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika  nur die Vereinigten Staaten von Amerika  die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.



## Feld Nr. V BESTIMMUNG STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

## Regionales Patent

AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist

EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist

EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist

OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

<input checked="" type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate	<input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia
<input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien	<input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho
<input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien	<input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen
<input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich	<input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg
<input checked="" type="checkbox"/> AU Australien	<input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland
<input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan	<input checked="" type="checkbox"/> MA Marokko
<input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina	<input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau
<input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados	<input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar
<input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien	<input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien
<input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien	<input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei
<input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus	<input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi
<input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada	<input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko
<input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein	<input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen
<input checked="" type="checkbox"/> CN China	<input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland
<input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica	<input checked="" type="checkbox"/> PL Polen
<input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba	<input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal
<input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik	<input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien
<input type="checkbox"/> DE Deutschland	<input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation
<input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark	<input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan
<input checked="" type="checkbox"/> DM Dominica	<input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden
<input checked="" type="checkbox"/> EE Estland	<input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur
<input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien	<input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien
<input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland	<input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei
<input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich	<input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone
<input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada	<input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan
<input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien	<input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan
<input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana	<input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei
<input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia	<input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago
<input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien	<input checked="" type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania
<input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn	<input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine
<input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien	<input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda
<input checked="" type="checkbox"/> IL Israel	<input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika
<input checked="" type="checkbox"/> IN Indien	<input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan
<input checked="" type="checkbox"/> IS Island	<input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam
<input checked="" type="checkbox"/> JP Japan	<input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien
<input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia	<input checked="" type="checkbox"/> ZA Südafrika
<input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan	<input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe
<input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea	
<input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea	
<input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan	
<input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia	
<input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka	

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

.....

.....

.....

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen)



Feld Nr. VI PRIORITYÄTSANMELDUNG		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsanmeldungen sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldeatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 05/10/99 7	DE 199 48 401.5	Deutschland		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (jen) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist/sind, das für die Zwecke dieser Internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist).  
• Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbundsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

## Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der Internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der Internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zwei-buchstaben-Code kann benutzt werden): ISA /	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Benutzung auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der Internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist): Datum (Tag/Monat/Jahr)      Aktenzeichen      Staat (oder regionales Amt)
--	---

## Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

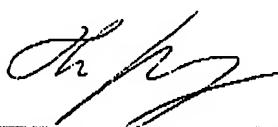
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:	Dieser internationale Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:
Antrag : 4	1. <input type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung
Beschreibung (ohne Sequenzprotokolleteil) : 8	2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
Ansprüche : 2	3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
Zusammenfassung : 1	4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
Zeichnungen : 0	5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
Sequenzprotokolleteil der Beschreibung : _____	6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
Blattzahl insgesamt : 15	7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
	8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
	9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzelne aufführen):

Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung 1 veröffentlicht werden soll (Nr.): Sprache, in der die internationale Anmeldung deutsch eingereicht wird:

## Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Dr. Brandenburg



Vom Anmeldeamt auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen einge- gangen: <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/088751

Applicant's or agent's file reference Alc 4/PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/DE00/03408	International filing date (day/month/year) 29 September 2000 (29.09.00)	Priority date (day/month/year) 07 October 1999 (07.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D01F 2/00		
Applicant	ALCERU SCHWARZA GMBH	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 April 2001 (24.04.01)	Date of completion of this report 04 October 2001 (04.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/DE00/03408

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

the international application as originally filed

the description:

pages 1-8, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

the claims:

pages 1-8, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).  
 the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).  
 the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

contained in the international application in written form.  
 filed together with the international application in computer readable form.  
 furnished subsequently to this Authority in written form.  
 furnished subsequently to this Authority in computer readable form.  
 The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.  
 The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4.  The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_  
 the claims, Nos. \_\_\_\_\_  
 the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

National application No.  
PCT/DE 00/03408

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1. The subject matter of independent Claims 1, 7 and 8 is novel over the documents cited in the search report (PCT Article 33(2)) because none of those documents expressly mentions a cellulose with a particular carboxyl group content.
2. The subject matter of the independent claims does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)). As shown by the present application and the cited prior art documents, the method according to the application has long been known, apart from the use of the special cellulose. In addition, document D1 (Rogowin S.A.: "Chemiefasern", VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1960, XP002161407, pages 168/169, Chapter 7.314) discloses a general immanent property of bleached cellulose, namely the fact that discoloration and decomposition at higher temperatures are due to the presence of carboxyl groups. This is general professional knowledge familiar to any expert that uses bleached cellulose. The properties described in D1 are the same in whatever method cellulose is used or whether a particular solvent is possibly decomposed together with the cellulose. Decomposition can also be



expected to occur whether the cellulose is heated in the dry state or in a solution.

The use of cellulose with a particular carboxyl group content is purely arbitrary and hence not inventive. If a person skilled in the art addressed the problem of reducing cellulose decomposition (page 2, paragraph 3, of the application), he could directly deduce from D1 that the carboxyl group content of cellulose must be kept as low as possible. How this is achieved does not make any difference: whether by blocking of the carboxyl groups, as in D1, or generally in that the carboxyl group content is kept as low as possible in the starting product already. In any case, it can be foreseen that decomposition will be lower when the carboxyl group content is low than when it is high. The choice of the claimed carboxyl group content does not have a particular technical effect either. It depends only on the extent of decomposition and discoloration which a person skilled in the art is willing to accept.

3. Industrial applicability is established (PCT Article 33(4)).



10/088751

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

**PCT**

An	<b>EINGEGANGEN</b>
Brandenburg, Thomas Frankfurter Strasse 68 D-53773 Hennef GERMANY	08. März 2001  PATENTANWALT Dr. Brandenburg

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES  
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS  
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>Alc 4/PCT</b>	Absendedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>08/03/2001</b>
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/03408</b>	WEITERES VORGEHEN siehe Punkte 1 und 4 unten
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/09/2000</b>	
Anmelder <b>ALCERU SCHWARZA GMBH et al.</b>	

1.  Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

**Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:**

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der Internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

**Bis wann sind Änderungen einzureichen?**

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

**Wo sind Änderungen einzureichen?**

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,  
Teletaxnr.: (41-22) 740.14.35

**Nähere Hinweise** sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2.  Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein Internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2a) übermittelt wird.

3.  **Hinsichtlich des Widerspruchs** gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungämter dem Internationalen Büro übermittelt werden sind.

noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

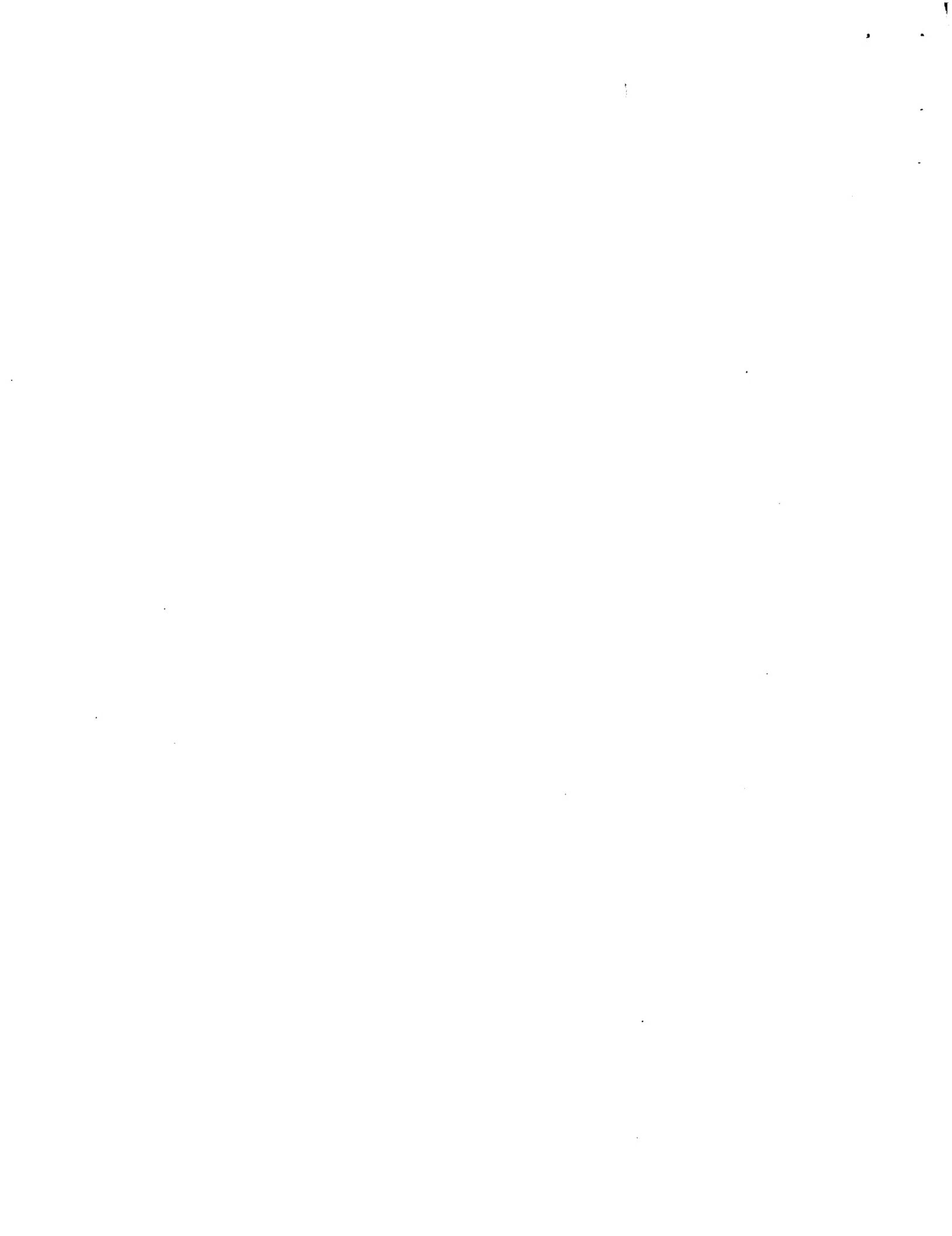
4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die Internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90 1/2 bzw. 90 2/3 vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die Internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der Internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungämtern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlserklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde   Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Alicia Van der Heijden
--	---



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>Alc 4/PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/03408</b>	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>07/10/1999</b>
Anmelder <b>ALCERU SCHWARZA GMBH et al.</b>		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt **02** Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die Internationale Recherche auf der Grundlage der Internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der Internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der Internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der Internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der Internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der Internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses Internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr.**

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03408

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDEGEGENSTANDES  
 IPK 7 D01F2/00 B05/18 C08L1/02 C08B1/00 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfliste (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 D01F C08J C08L C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfliste gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
Y	ROGOWIN S A: "CHEMIEFASERN", VEB FACHBUCHVERLAG, LEIPZIG, 1960 XP002161407 Seite 168, Zeile 18 -Seite 169, Zeile 15 ---	1-8
Y	WO 97 23666 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;RUEF HARTMUT (AT); EICHINGER DIETER (AT);) 3. Juli 1997 (1997-07-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 30 ---	1-8
Y	EP 0 047 929 A (AKZO GMBH) 24. März 1982 (1982-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	5, 6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Stahs Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöscht)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ohne Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
26. Februar 2001	08/03/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bodenstator  Tarrida Torrell, J



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03408

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9723666	A	03-07-1997		AT 402827 B		25-09-1997
				AT 209995 A		15-01-1997
				AT 167242 T		15-06-1998
				AU 708427 B		05-08-1999
				AU 1132597 A		17-07-1997
				BR 9607326 A		30-12-1997
				CA 2212995 A		03-07-1997
				CN 1182460 A		20-05-1998
				DE 59600279 D		16-07-1998
				EP 0811086 A		10-12-1997
				ES 2119576 T		01-10-1998
				JP 11501090 T		26-01-1999
				NO 973720 A		13-08-1997
EP 0047929	A	24-03-1982		DE 3034685 A		08-04-1982
				AR 227558 A		15-11-1982
				AT 12266 T		15-04-1985
				AU 7515881 A		25-03-1982
				BR 8105702 A		25-05-1982
				CA 1193375 A		10-09-1985
				DD 201703 A		03-08-1983
				DK 396781 A		14-03-1982
				ES 8505497 A		16-09-1985
				FI 812595 A		14-03-1982
				GR 74667 A		29-06-1984
				JP 1668786 C		29-05-1992
				JP 3029819 B		25-04-1991
				JP 57077311 A		14-05-1982
				NO 813032 A		15-03-1982
				PT 73641 A, B		01-10-1981
				US 4426228 A		17-01-1984
				ZA 8106253 A		25-08-1982



## ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diese Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen. Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

### HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke einer vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

#### Welche Teile der Internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

#### Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

#### Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

#### In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu nummerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu nummerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

#### Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.



## ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (Fortsetzung)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]: "Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]: "Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]: Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt."Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]: "Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

### "Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigefügt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzurichten und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

### Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

### Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nahere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amts sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.



Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

BRANDENBURG, Thomas  
Frankfurter Strasse 68  
D-53773 Hennef  
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN

08. Okt. 2001

PATENTANWALT

Dr. Brandenburg

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
AIC 4/PCT

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absendeadatum  
(Tag/Monat/Jahr) 04.10.2001

04.10.2001

WICHTIGE MITTEILUNG	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/2000

Anmelder  
ALCERU SCHWARZA GMBH et al.

- Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
- Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
- Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

## 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

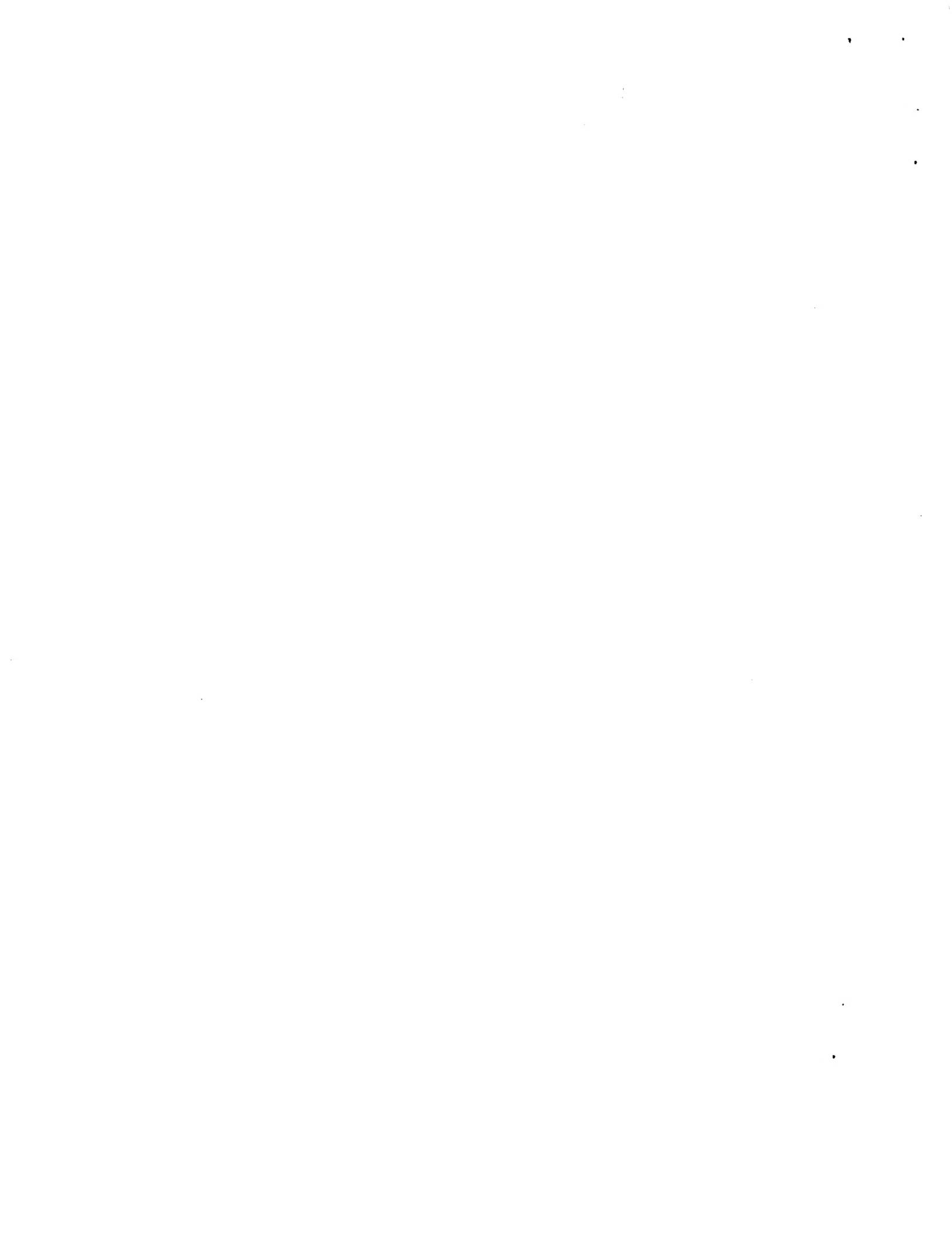
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung  
beauftragten BehördeEuropäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Lázaro Ortiz, A

Tel. +49 89 2399-8011





VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Alc 4/PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des Internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408	Internationales Anmelddatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 07/10/1999	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK D01F2/00			
Anmelder ALCERU SCHWARZA GMBH et al.			

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfasst insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. <input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:  I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 04.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Simmerl, R Tel. Nr. +49 89 2399 8515





## INTERNATIONALER VOLLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*): **Beschreibung, Seiten:**

## 1-8 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

## 1-8 ursprüngliche Fassung

2. **Hinsichtlich der Sprache:** Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten: \_\_\_\_\_
- Ansprüche, Nr.: \_\_\_\_\_
- Zeichnungen, Blatt: \_\_\_\_\_



5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-8
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche 1-8
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-8
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt



Zu Abschnitt V.:

1. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 7 und 8 ist neu gegenüber den im Recherchenbericht zitierten Dokumenten (Art. 33(2) PCT), da keines davon ausdrücklich einen Zellstoff mit einem bestimmten Carboxylgruppengehalt erwähnt.
2. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche beruht nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33(3) PCT). Wie der vorliegenden Anmeldung und den Dokumenten des zitierten Standes der Technik zu entnehmen ist, ist das anmeldungsgemäße Verfahren, bis auf den Einsatz des speziellen Zellstoffes, seit längerem bekannt. Zudem offenbart die Druckschrift (D1), Rogowin S A: 'Chemiefasern', VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1960, XP002161407 (Seiten 168/169, Kapitel 7.314) eine allgemeine, immanente Eigenschaft von gebleichter Zellulose, nämlich daß Verfärbung und Abbau bei höheren Temperaturen auf das Vorhandensein von Carboxylgruppen zurückzuführen sind. Dies ist allgemeines Fachwissen, daß jedem Experten geläufig ist, der gebleichte Zellulose verwendet. Die in (D1) beschriebenen Eigenschaften bestehen unabhängig davon, in welchem Verfahren die Zellulose eingesetzt wird oder ob möglicherweise ein bestimmtes Lösungsmittel mit abgebaut wird. Es ist auch zu erwarten, daß der Abbau unabhängig davon auftritt, ob der Zellstoff trocken oder in Lösung erhitzt wird.

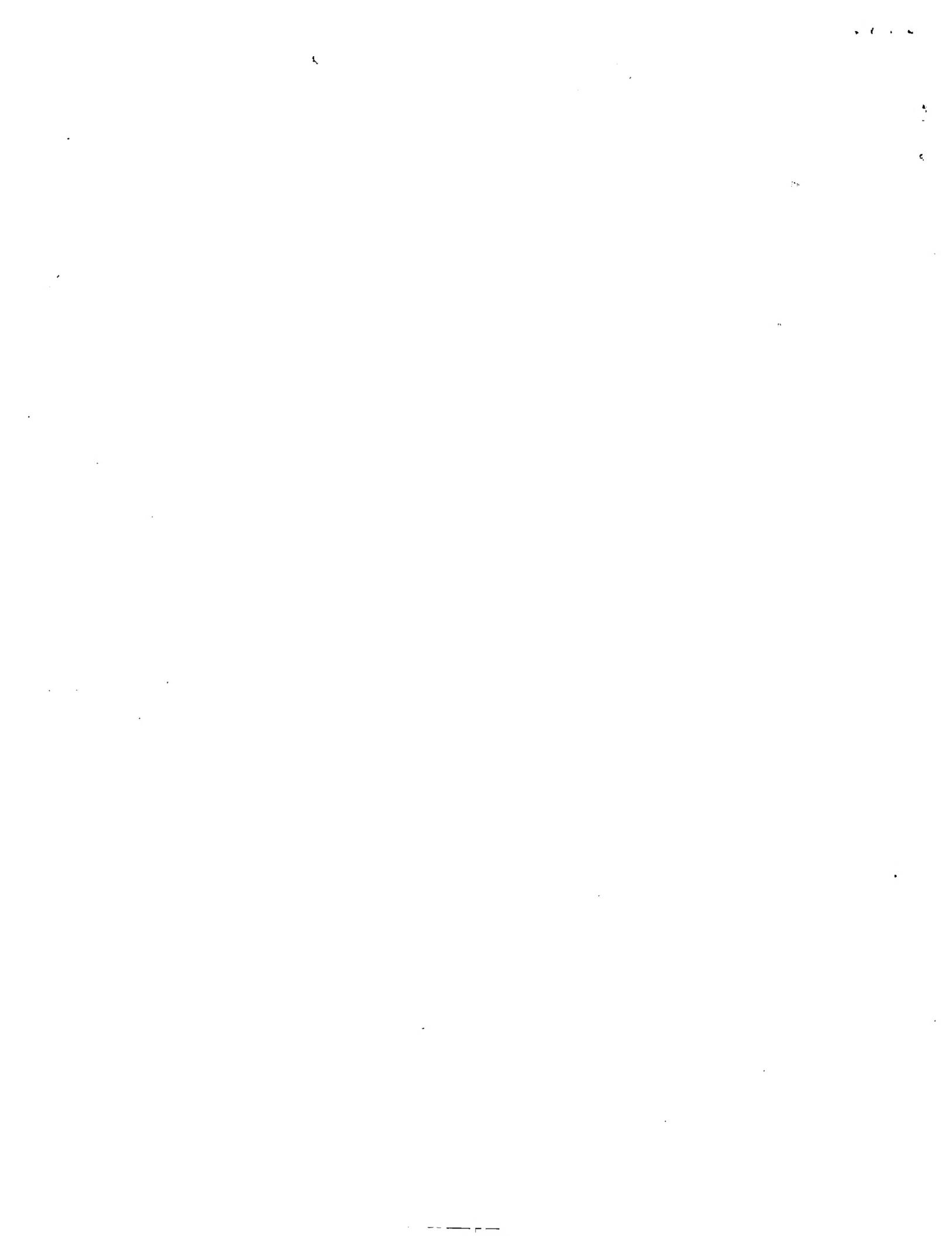
Die Verwendung von Cellulose mit einem bestimmten Carboxylgruppengehalt ist rein willkürlich und damit nicht erfinderisch. Stellt sich nämlich der Fachmann die Aufgabe, den Celluloseabbau zu vermindern (Anmeldung, Seite 2, dritter Absatz), so kann er aus (D1) unmittelbar entnehmen, daß dazu der Carboxylgruppengehalt der Cellulose möglichst klein gehalten werden muß. Es bleibt sich gleich, wie das letztlich geschieht; ob durch Blockierung der Carboxylgruppen, wie in (D1), oder allgemein dadurch, daß bereits im Ausgangsprodukt der Anteil an Carboxylgruppen möglichst klein gehalten wird. Es ist in jedem Fall vorhersehbar, daß bei einem geringen Anteil an Carboxylgruppen der Abbau geringer sein wird als bei einem hohen Anteil. Die Auswahl des anspruchsgemäßen Carboxylgruppengehaltes führt auch zu keinem besonderen technischen Effekt; sie richtet sich lediglich danach, welchen Grad an Abbau und Verfärbung der Fachmann zu akzeptieren bereit ist.



**INTERNATIONALES VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408

3. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT): gegeben



10/088751

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT**  
**AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts <b>A1c 4/PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/03408</b>	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>07/10/1999</b>
Annehmer <b>ALCERU SCHWARZA GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt **02** Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3.  **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. **---**

wie vom Annehmer vorgeschlagen

weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT 00/03408

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 C08B1/00 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 D01F C08J C08L C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ROGOWIN S A: "CHEMIEFASERN", VEB FACHBUCHVERLAG, LEIPZIG, 1960 XP002161407 Seite 168, Zeile 18 -Seite 169, Zeile 15 ---	1-8
Y	WO 97 23666 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;RUEF HARTMUT (AT); EICHINGER DIETER (AT);) 3. Juli 1997 (1997-07-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 30 ---	1-8
Y	EP 0 047 929 A (AKZO GMBH) 24. März 1982 (1982-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	5,6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

26. Februar 2001

08/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/03408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9723666	A 03-07-1997	AT 402827 B AT 209995 A AT 167242 T AU 708427 B AU 1132597 A BR 9607326 A CA 2212995 A CN 1182460 A DE 59600279 D EP 0811086 A ES 2119576 T JP 11501090 T NO 973720 A		25-09-1997 15-01-1997 15-06-1998 05-08-1999 17-07-1997 30-12-1997 03-07-1997 20-05-1998 16-07-1998 10-12-1997 01-10-1998 26-01-1999 13-08-1997
EP 0047929	A 24-03-1982	DE 3034685 A AR 227558 A AT 12266 T AU 7515881 A BR 8105702 A CA 1193375 A DD 201703 A DK 396781 A ES 8505497 A FI 812595 A GR 74667 A JP 1668786 C JP 3029819 B JP 57077311 A NO 813032 A PT 73641 A, B US 4426228 A ZA 8106253 A		08-04-1982 15-11-1982 15-04-1985 25-03-1982 25-05-1982 10-09-1985 03-08-1983 14-03-1982 16-09-1985 14-03-1982 29-06-1984 29-05-1992 25-04-1991 14-05-1982 15-03-1982 01-10-1981 17-01-1984 25-08-1982



Pentosane. Mannose- und Xylosereste können zusammen mit Zelluloseresten als gemischte Zellulosekette vorliegen, oder es sind neben den Makromolekülen der Zellulose auch noch Makromoleküle anderer Hexosane und Pentosane vorhanden. Deshalb ist es zweckmäßig, bei der Bestimmung der Pentosane folgendes zu berücksichtigen: a) den Gesamtgehalt an Pentosanen im Zellstoff; b) die Pentosanmenge, die durch Behandlung mit 18%iger Natronlauge nicht entfernt wird.

Man hat Untersuchungen über die Änderung des Mannan- und Xylangehalts in Sulfitzellstoff während der einzelnen Stadien des technologischen Herstellungsprozesses von Viskoseseide durchgeführt [13]. Dabei ergab sich, daß 1 bis 3% Mannan und 2 bis 4% Xylan (bezogen auf Zellulose) fest mit der Zellulose verbunden sind und in der Viskosefaser verbleiben.

Zu einer genaueren Charakteristik der Zellstoffqualität ist es zweckmäßig, den Gehalt der verschiedenen Polysaccharide zu bestimmen. Dabei handelt es sich insbesondere um Mannan, Xylan und Polyuronsäuren, die einen bestimmten Einfluß auf die Löslichkeit der erhaltenen Zelluloseester sowie auf die Filtrierbarkeit der Spinnlösungen ausüben können.

#### 7.314 Die Aldehyd- und Karboxylgruppen

Als Folge von oxydatischen Nebenreaktionen, die bei der Zellstoffbleiche ablaufen, können im Zellulosemakromolekül neben den Hydroxylgruppen auch Aldehyd- und Karboxylgruppen auftreten. Das Vorkommen von Karboxylgruppen lässt sich auch durch die Bildung von gemischten Makromolekülen, die Uronsäurereste enthalten, während der biochemischen Synthese erklären.

Die im Zellulosemolekül gebildeten Aldehydgruppen werden mit Hilfe der Kupfer- oder Jodzahl bestimmt und zeigen einen wesentlichen Einfluß auf die Alkali- und Thermoresistenz der Zellulose. Je höher der Gehalt an Aldehydgruppen ist, um so geringer ist die Beständigkeit der Zellulose gegen Alkalien und um so intensiver wird die Zellulose bei der Behandlung mit Alkalien abgebaut, insbesondere bei der Merzerisierung. Ferner beeinflussen die Aldehydgruppen auch die Verfärbung der Zellulose bei höherer Temperatur [14]. Je größer die Zahl der Aldehydgruppen ist, um so stärker vergilbt die Zellulose bei höheren Temperaturen (40 bis 60 min lang bei 110°C).

Die Karboxylgruppen setzen die Thermostabilität der Zellulose und der aus ihr erhaltenen Fasern herab. Tabelle 33 enthält Angaben [15] über die Änderung des Poly-

Tabelle 33. Einfluß des Karboxylgruppengehalts in Zellstoff auf den Polymerisationsgrad der Zellulose nach Erhitzen

Zellstoff	Gehalt an COOH-Gruppen, bezogen auf den Zellstoff [%]	Verringerung des Polymerisationsgrades nach Erhitzen, bezogen auf den ursprünglichen Polymerisationsgrad [%]
Buchenzellstoff I	0,004	24,8
Buchenzellstoff II	0,046	4,9
Kiefernzellstoff I	0,004	28,3
Kiefernzellstoff II	0,1	4,8

merisationsgrades von Zellstoffen mit geringem Karboxylgehalt (0,004 bis 0,1 %) nach einstündiger Erhitzung auf 105°C. Bei den mit II bezeichneten Proben sind die freien Karboxylgruppen durch Waschen mit hartem Wasser mittels Calciums blockiert.

Wie aus den Angaben der Tabelle hervorgeht, verursachen selbst geringe Mengen an COOH-Gruppen einen Abbau der Zellulose beim Erwärmen. Durch eine Blockierung dieser Gruppen wird die Intensität des thermischen Abbaues wesentlich verringert. Der Einfluß der Karboxylgruppen äußert sich auch darin, daß die Lichtbeständigkeit der Zellulose und der aus ihr erhaltenen Fasern verringert wird. So färben sich z. B. eine ungebleichte Viskoestapelfaser, bei der 1 COOH-Gruppe auf 500 bis 550 Elementarglieder kommt, und eine mit  $H_2O_2$  (1,5 g/l) gebleichte Probe, bei der 1 COOH-Gruppe auf 300 bis 370 Glieder kommt, bei längerer Trocknung merklich gelb.

Folglich müssen zur Erhöhung der Licht- und Wärmebeständigkeit der erhaltenen Faser die im Ausgangszellstoff oder in der Hydratzellulose vorhandenen Karboxylgruppen blockiert werden.

### 7.315 Das Lignin

Die quantitative Bestimmung des Lignins nach den verschiedenen Methoden ergibt keine übereinstimmenden Werte. Die Mehrzahl der vorgeschlagenen Methoden zur Ligninbestimmung beruhen darauf, daß die Zellulose und die anderen Polysaccharide mit Hilfe von konzentrierten Mineralsäuren vollständig hydrolysiert und aufgelöst werden. Der Rückstand enthält alle durch Säuren nicht hydrolysierbaren Stoffe, d. h. das Lignin, die Fette und Harze sowie einen Teil der Asche. Der tatsächliche Ligningehalt läßt sich ermitteln, wenn man von dem Gewicht des Hydrolysenrückstands die gesondert bestimmten Mengen an Fetten, Harzen und Asche abzieht. Die Notwendigkeit einer derartigen Korrektur wird jedoch bei einer Reihe von Methoden nicht beachtet, wodurch sich dann auch die abweichenden Resultate bei der Ligninbestimmung nach den verschiedenen Verfahren erklären lassen.

So findet man z. B. bei der Bestimmung des Ligningehalts durch Hydrolyse der Zellulose mit 72%iger Schwefelsäure im Sulfitzellstoff gewöhnlich 0,7 bis 0,9% Lignin. Zieht man davon das Fett und das Harz ab, so beträgt der Ligningehalt nur noch 0,25 bis 0,3%.

Das Lignin im Zellstoff beeinflußt die einzelnen Stadien des technologischen Herstellungsprozesses von Kunstfasern. Vor allem handelt es sich dabei um folgende Einflüsse:

1. Verringerung der Reaktionsfähigkeit von Zellulose sowie der Quellung und Löslichkeit in verschiedenen Agenzien. Erklären läßt sich das offenbar durch die Existenz von chemischen Bindungen zwischen den Polysaccharidmolekülen und dem Lignin, die die Bildung von Netzstrukturen hervorrufen. Je höher der Ligningehalt des Zellstoffs, um so geringer ist die Löslichkeit der Zelluloseester und um so schlechter auch die Filtrierbarkeit der erhaltenen Spinnlösungen.

2. Verzögerung des durch Luftsauerstoff in alkalischem Medium hervorgerufenen oxydativen Abbaus der Zellulosemoleküle. Hierbei ist der Einfluß des Lignins analog dem der Hemizellulosen: Baumwollinters enthalten kein Lignin, und damit kann die schnellere Vorreife der Alkalizellulose aus Linters im Vergleich zur Alkalizellulose aus Zellstoff, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, erklärt werden.

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  D01F 2/00, D06L 3/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23666  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
---	----	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00257  (22) Internationales Anmeldedatum: 19. December 1996 (19.12.96)  (30) Prioritätsdaten: A 2099/95 22. December 1995 (22.12.95) AT  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [DE/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÜF, Hartmut [AT/AT]; Pilgrimstrasse 6, A-4840 Vöcklabruck (AT). EICHINGER, Dieter [AT/AT]; Demmelleiten 24, A-4840 Vöcklabruck (AT). SCHILD, Gabriele [DE/AT]; Hermann Lönf Strasse, A-4840 Vöcklabruck (AT). FEILMAIR, Wilhelm [AT/AT]; Lacherwiese 30, A-4860 Lenzing (AT).  (74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
---	---

(54) Title: CELLULOSE MOULDED ARTICLE AND METHOD OF PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: CELLULOSEFORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing cellulose moulded articles of high brightness, the process being characterised by the following combination of measures: pulp is bleached with a bleaching agent which must not contain chlorine or any chlorine compound; the pulp once bleached is dissolved in an aqueous tertiary amine oxide to produce a mouldable cellulose solution; and the mouldable cellulose solution is worked into moulded articles.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper mit hohem Weißgrad, das gekennzeichnet ist durch die Kombination der Maßnahmen, daß: Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält; der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird; und die formbare Celluloselösung zu Formkörpern verarbeitet wird.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Celluloseformkörper und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Celluloseformkörper, insbesondere eine Cellulosefaser, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in

eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B einer Spinndüse, zu Filamenten versponnen, die über einen Luftspalt, in welchem sie verstreckt werden, in ein Fällbad geführt werden, wo die Cellulose ausgefällt wird. Anschließend werden die erhaltenen Cellulosefasern gewaschen.

Um eine unerwünschte Verfärbung der Fasern, die vor allem auf Lignin und auf gefärbte organische Verbindungen zurückzuführen ist, zu verhindern, ist es bekannt, den Zellstoff vor der Verarbeitung zu bleichen. Dazu wird der Rohzellstoff unter genau definierten Bedingungen mit einer Reihe von Bleichmitteln, wie z.B. elementarem Chlor, Chlorverbindungen, wie Hypochlorit und Chlordioxid, Sauerstoff, Peroxid und Ozon, umgesetzt, wobei die Umsetzung mit einer Kombination dieser Chemikalien in einer bestimmten Reihenfolge erfolgt, die als Bleichsequenz bezeichnet wird.

Klassische Bleichverfahren beginnen mit elementarem Chlor, welches je nach pH-Wert in unterschiedlichem Ausmaß chloriert oder oxydiert. Hypochlorit und Chlordioxid oxydieren das Lignin und gefärbte Verbindungen. Zwischen die einzelnen Reaktionsstufen dieser Bleichmittel wird gewöhnlich eine alkalische Extraktion geschaltet, um das in Lösung gebrachte Lignin und die anderen Verbindungen aus dem Reaktionsmedium zu entfernen. Für einen Überblick über die Technik der Zellstoffbleiche wird R.P. Singh; The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA, genannt.

Chlor enthaltende Bleichmittel erzeugen in unterschiedlichem Ausmaß bei der Zellstoffbleichung chlorierte Produkte, die schwer abbaubar sind und zum größten Teil ins Abwasser gelangen. Diese Verfahren sind daher aus Umweltschutzgründen bedenklich, und die Verwendung von chlorhaltigen Bleichmitteln und vor allem von elementarem Chlor wird in zunehmendem Maße zurückgedrängt. Allerdings nimmt damit auch die Qualität der

Bleichung ab, da elementares Chlor eine hohe Bleichkraft besitzt.

Von den Chlorverbindungen bleicht Chlordioxid zwar besser als Hypochlorit, ist jedoch teurer als das häufiger verwendete Hypochlorit.

Im Stand der Technik werden auch Bleichverfahren angewandt, die völlig ohne Chlorverbindungen auskommen. Dabei werden Kombinationen von Sauerstoff/Peroxid bzw. Ozon eingesetzt. Der so gebleichte Zellstoff wird als TCF-(total chlorine free)-Zellstoff bezeichnet, da er weder mit elementarem Chlor noch mit Chlorverbindungen gebleicht wird. Demgegenüber wird in der Literatur ein Zellstoff, der zwar nicht mit elementarem Chlor, jedoch mit Chlorverbindungen gebleicht wird, als ECF-(elementar chlorine free)-Zellstoff bezeichnet.

Für die Zwecke dieser Beschreibung wird ein ECF-Zellstoff, der mit Hypochlorit gebleicht wurde, als ECF-Hypochlorit-Zellstoff bezeichnet.

Im Stand der Technik ist der sogenannte Weißgrad ein Maß für die Intensität der Bleichung. Es ist aus dem Viskoseverfahren bekannt, daß zwischen dem Weißgrad eines gebleichten Zellstoffes und dem Weißgrad der aus diesem Zellstoff hergestellten Celluloseprodukte eine Beziehung besteht derart, daß sich Zellstoffe mit einem höheren Weißgrad im allgemeinen zu Fasern mit einem ebenfalls höheren Weißgrad verarbeiten lassen.

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem cellulosische Formkörper hergestellt werden können, die bei gleichem Ausgangsweißgrad der eingesetzten Zellstoffe und sonstiger gleicher Verfahrensweise einen höheren Weißgrad aufweisen als cellulosische

Formkörpern, die aus einem ECF-Hypochlorit-Zellstoff hergestellt wurden.

Dieses Ziel wird mit einem Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper erreicht, das gekennzeichnet ist durch die Kombination der Maßnahmen, daß

- Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält,
- der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird, und
- die formbare Celluloselösung zu Formkörpern verarbeitet wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere Cellulosefasern mit hohem Weißgrad, sowie Cellulosefolien nach dem Trocken/Naßspinnverfahren herstellen.

Es ist für den Fachmann überraschend, daß TCF-Zellstoffe bei gleichem Weißgrad des Ausgangszellstoffes höhere Weißgrade der Fasern als ECF-Hypochlorit-Zellstoffe erzielen, und daß der positive Nebeneffekt auftritt, daß auf diese Weise die Fasern besonders umweltfreundlich hergestellt werden können.

Die Erfindung betrifft auch die Bleichung von Fasern, die nach dem Aminoxidverfahren hergestellt wurden, mit chlorfreien Bleichmitteln, wie Sauerstoff, Ozon und insbesondere Wasserstoffperoxid.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß hergestellten Fasern bzw. die Folien mit einem Bleichmittel gebleicht werden, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

Als tertiäres Aminoxid hat sich insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid bewährt.

Die Erfindung betrifft auch cellulosische Formkörper, insbesondere Cellulosefasern und -folien, mit hohem Weißgrad, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines mit einem Bleichmittel gebleichten Zellstoffs zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

Mit dem nachfolgenden Beispiel und Vergleichsbeispiel wird die Erfindung noch näher erläutert.

#### Beispiel

Zur Herstellung eines TCF-Zellstoffes wurde der Zellstoff (Type Buchensulfitzellstoff) zuerst mittels einer alkalischen, peroxidverstärkten Sauerstoffextraktion, dann mit Ozon und schließlich mit Peroxid gemäß bekannten Verfahren gebleicht. Die einzelnen Bleichverfahren sind beispielsweise in R.P. Singh; The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA, sowie in der EP-A - 0 426 652 beschrieben.

Der Weißgrad des erhaltenen TCF-Zellstoffes, welcher nach ISO 3688 ermittelt wurde, war 90,6. Der Zellstoff wies eine Schnellkupferviskosität nach Zellcheming ZM IV/30/62 von 19,8 Pa.s sowie einen  $\alpha$ -Gehalt von 90,9 auf.

Anschließend wurde dieser TCF-Zellstoff in bekannter Weise in einem Rührkessel zu einer Spinnmasse der Zusammensetzung 12% Cellulose, 77% NMNO und 11% Wasser verarbeitet. Die Viskosität

der Spinnmasse betrug 1630 Pa.s (Temp.: 90°C, Schergeschwindigkeit: 0,1 s<sup>-1</sup>).

Die Spinnmasse wurde bei 120°C durch eine Spinndüse mit Spinnlöchern, deren Durchmesser 100 µm war, gemäß dem bekannten Naß/Trocken-Spinnverfahren (siehe z.B. EP-A - 0 584 318) zu Fasern versponnen. Der Weißgrad der erfindungsgemäß hergestellten Fasern war rund 50.

Der CIELAB-Weißgrad der Fasern wurde nach folgender Methode bestimmt: An den Fasern wurden die Farbkoordinaten nach R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub> nach DIN 6174 und DIN 5033 mit der Lichtart D65 und bei 10° Beobachtungswinkel bestimmt. Aus diesen Farbkoordinaten berechnet sich nach DIN 55981 (=Farbtonabweichung nach Gärtner/Griesser) der CIE-Weißgrad und die Farbstichigkeit in der rot/grün-Achse wie folgt:

$$\text{CIE-Weißgrad : } W = Y + 800^* (x_0 - x) + 1700 (y_0 - y)$$

$$\text{Farbstich (=Tint): } T = 900^* (x_0 - x) - 650^* (y_0 - y)$$

(Anm.: T negativ = Rot-Stich, T positiv = Grün-Stich)

Y... Normfarbwert für die Grünempfindlichkeit (= Ry... Remissionswert grün)

x0, y0... Normfarbwertanteile des Unbuntpunkts (bei D65/10° gilt x0 = 0,3138; y0 = 0,3310)

x, y... Normfarbwertanteile der Proben; zu berechnen nach:

$$x = X/(X + Y + Z)$$

$$y = Y/(X + Y + Z)$$

$$z = 1 - x - y$$

Die Normfarbwerte X, Y, Z, welche in diesen Formeln aufscheinen, berechnen sich wiederum aus den Remissionswerten (=Filterwerten) Rx, Ry, Rz bei der Lichtart D65 und 10° Beobachtungswinkel nach den Formeln:

$$X = 0,94811^* Rx$$

$$Y = Ry$$

$$Z = 1,07304^* Rz$$

Anschließend wurden diese Fasern mit Wasserstoffperoxid gebleicht (1,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Stabilisator: 0,2 g/l MgSO<sub>4</sub>; pH 10,5; Flottenverhältnis 1:20; 70°C; Bleichdauer: 3 Minuten). Der CIELAB-Weißgrad der gebleichten Fasern betrug 57.

### Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung eines ECF-Hypochlorit-Zellstoffes wurde der gleiche Ausgangszellstoff wie im obigen Beispiel zuerst mittels einer peroxidverstärkten, alkalischen Sauerstoffextraktion, dann mit Hypochlorit und schließlich mit Peroxid gebleicht.

Der Weißgrad des erhaltenen ECF-Hypochlorit-Zellstoffes war 91,6 und somit praktisch gleich wie der im Beispiel hergestellte TCF-Zellstoff.

Anschließend wurden analog dem obigen Beispiel eine Spinnmasse und Fasern hergestellt. Die hergestellten Fasern hatten einen CIELAB-Weißgrad von etwa 39. Damit wird deutlich, daß der erfindungsgemäß ohne irgendeine Chlorverbindung gebleichte TCF-Zellstoff zu Fasern mit einem höheren Weißgrad verarbeitet werden kann, als der u.a. mit Hypochlorit gebleichte ECF-Zellstoff.

Anschließend wurden die hergestellten Fasern wie im obigen Beispiel beschrieben gebleicht. Die gebleichten Fasern hatten einen CIELAB-Weißgrad von etwa 54.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern mit hohem Weißgrad, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß
  - Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält,
  - der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird, und
  - die formbare Celluloselösung zu Fasern verarbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die formbare Celluloselösung nach dem Trocken/Naßspinnverfahren zur Fasern verarbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit einem Bleichmittel gebleicht werden, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.
5. Verwendung eines mit einem Bleichmittel gebleichten Zellstoffs zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, mit der Maßgabe, daß das

Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PL./AT 96/00257

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 D01F2/00 D06L3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D01F D06L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 29 13 589 A (AKZONA INC) 11 September 1980 see page 31, line 18 - line 20; claims ---	1-5
Y	EP 0 426 652 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 8 May 1991 cited in the application see the whole document ---	1-5
Y	EP 0 441 113 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 14 August 1991 see the whole document ---	1-5
Y	DE 10 83 221 B (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDENANSTALT) 15 June 1960 see the whole document ---	1-5
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 April 1997	14.05.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	Application No.
PC	96/00257

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 14871 A (COURTAULDS PLC) 3 September 1992 see page 5, line 18 - line 20 see page 11, line 8 - line 13; claim 7 -----	3

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/AT 96/00257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2913589 A	11-09-80	US 4246221 A AT 387792 B AU 4593779 A BE 875323 A CA 1141913 A FR 2450293 A GB 2043525 A,B JP 1308043 C JP 55118928 A JP 60028848 B NL 7902782 A SE 444191 B SE 7902733 A US 4416698 A	20-01-81 10-03-89 04-09-80 04-10-79 01-03-83 26-09-80 08-10-80 13-03-86 12-09-80 06-07-85 04-09-80 24-03-86 03-09-80 22-11-83
EP 0426652 A	08-05-91	AU 636173 B AU 6455290 A BG 51052 A CA 2028788 A DE 59005677 D ES 2023623 T HR 930459 A JP 3152286 A LT 754 A,B LV 10513 B NO 176975 B PL 164587 B RU 2044809 C TR 24891 A US 5346588 A	22-04-93 02-05-91 15-01-93 01-05-91 16-06-94 01-08-94 30-04-96 28-06-91 31-01-95 20-10-95 20-03-95 31-08-94 27-09-95 01-07-92 13-09-94
EP 0441113 A	14-08-91	AT 395028 B AT 112338 T CA 2035698 A CZ 280077 B DE 59007341 D ES 2061008 T FI 98077 B HR 930456 A JP 4300380 A	25-08-92 15-10-94 08-08-91 18-10-95 03-11-94 01-12-94 31-12-96 31-12-95 23-10-92

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter Application No  
PCT 96/00257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0441113 A		LT 753 A, B LV 10514 B NO 178079 B PL 169421 B SK 278326 B RU 2040616 C US 5145557 A	31-01-95 20-10-95 09-10-95 31-07-96 06-11-96 25-07-95 08-09-92
DE 1083221 B		CH 368463 B CH 7325059 A FR 1225313 A GB 890300 A NL 97796 C US 3003910 A	30-06-60 10-10-61
WO 9214871 A	03-09-92	AU 1241092 A BR 9205616 A CZ 9301582 A EP 0571460 A JP 6505060 T SK 85093 A US 5403530 A	15-09-92 02-08-94 16-02-94 01-12-93 09-06-94 12-01-94 04-04-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PC / AT 96/00257

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 6 D01F2/00 D06L3/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D01F D06L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 29 13 589 A (AKZONA INC) 11.September 1980 siehe Seite 31, Zeile 18 - Zeile 20; Ansprüche ---	1-5
Y	EP 0 426 652 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 8.Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	EP 0 441 113 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 14.August 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	DE 10 83 221 B (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDENANSTALT) 15.Juni 1960 siehe das ganze Dokument ---	1-5
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17.April 1997	14.05.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int'l. Aktenzeichen  
PCT 96/00257

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 92 14871 A (COURTAULDS PLC) 3.September 1992 siehe Seite 5, Zeile 18 - Zeile 20 siehe Seite 11, Zeile 8 - Zeile 13; Anspruch 7 -----	3

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 96/00257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2913589 A	11-09-80	US 4246221 A AT 387792 B AU 4593779 A BE 875323 A CA 1141913 A FR 2450293 A GB 2043525 A,B JP 1308043 C JP 55118928 A JP 60028848 B NL 7902782 A SE 444191 B SE 7902733 A US 4416698 A	20-01-81 10-03-89 04-09-80 04-10-79 01-03-83 26-09-80 08-10-80 13-03-86 12-09-80 06-07-85 04-09-80 24-03-86 03-09-80 22-11-83
EP 0426652 A	08-05-91	AU 636173 B AU 6455290 A BG 51052 A CA 2028788 A DE 59005677 D ES 2023623 T HR 930459 A JP 3152286 A LT 754 A,B LV 10513 B NO 176975 B PL 164587 B RU 2044809 C TR 24891 A US 5346588 A	22-04-93 02-05-91 15-01-93 01-05-91 16-06-94 01-08-94 30-04-96 28-06-91 31-01-95 20-10-95 20-03-95 31-08-94 27-09-95 01-07-92 13-09-94
EP 0441113 A	14-08-91	AT 395028 B AT 112338 T CA 2035698 A CZ 280077 B DE 59007341 D ES 2061008 T FI 98077 B HR 930456 A JP 4300380 A	25-08-92 15-10-94 08-08-91 18-10-95 03-11-94 01-12-94 31-12-96 31-12-95 23-10-92

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der in den Patentschäften gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT 96/00257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0441113 A		LT 753 A,B LV 10514 B NO 178079 B PL 169421 B SK 278326 B RU 2040616 C US 5145557 A	31-01-95 20-10-95 09-10-95 31-07-96 06-11-96 25-07-95 08-09-92
DE 1083221 B		CH 368463 B CH 7325059 A FR 1225313 A GB 890300 A NL 97796 C US 3003910 A	30-06-60 10-10-61
WO 9214871 A	03-09-92	AU 1241092 A BR 9205616 A CZ 9301582 A EP 0571460 A JP 6505060 T SK 85093 A US 5403530 A	15-09-92 02-08-94 16-02-94 01-12-93 09-06-94 12-01-94 04-04-95





Eur päisches Patentamt  
European Patent Office  
Offic uropéen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 047 929**  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81106940.0

(51) Int. Cl.3: **D 01 F 2/00**  
C 08 L 1/02, C 08 J 5/18

(22) Anmeldetag: 04.09.81

(30) Priorität: 13.09.80 DE 3034685

(71) Anmelder: Akzo GmbH  
Postfach 10 01 49 Kasinostrasse 19-23  
D-5600 Wuppertal-1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.03.82 Patentblatt 82/12

(72) Erfinder: Brandner, Alexander, Dr. Dipl.-Chem.  
Dr. Jordanstrasse 12a  
D-8765 Erlenbach/Main(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: Zengel, Hans-Georg, Dr. Dipl.-Ing.  
Nordring 6  
D-8751 Kleinwallstadt(DE)

(54) Cellulose-Form-und-Spinnmasse mit geringen Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten sowie Verfahren zur Herstellung und Verwendung zu Formkörpern.

(57) Spinnmasse aus 4,99 - 25 Gew.-% Cellulose, 95 - 50 Gew.-% eines tertiären Aminoxids, bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis 10 Gew.-% anderen Polymeren, als Zusatzstoff Verbindungen mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen und zwei konjugierten Doppelbindungen und zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit unsubstituiertem Wasserstoffatom besitzen und/oder Glycerinaldehyd enthält.

EP 0 047 929 A2

Cellulose- Form- und Spinnmasse mit geringen  
Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten

A k z o    GmbH

Wuppertal

◦ ◦ ◦

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Lösungen, die als Form- bzw. Spinnmassen eingesetzt werden, sind mit dem Nachteil behaftet, daß beim Löseprozeß die Cellulose einen beträchtlichen Abbau der Polymerkette erleidet. Die Folge davon ist, daß die Lösungen sich in unerwünschter Weise verfärbten. Das führt wiederum zur Verfärbung der aus den Lösungen hergestellten Formkörper, wie Fäden oder Membranen.

Die nach der Fällung der Cellulose anfallende und zu verwerfende, verfärbte Lösung belastet in beachtenswertem Umfange die Umwelt, so daß - bei dem heutigen ständig wachsenden Umweltschutzbewußtsein - eine Aufbereitung bzw. Reinigung der durch cellulosische Abbauprodukte verunreinigten Abwässer durch aufwendige und damit kostspielige Verfahren auf die Dauer nicht zu umgehen ist.

Der Abbau der Polymerkette der Cellulose ist aber auch unerwünscht, weil er die technologischen Eigenschaften der aus

den Cellulose-Lösungen hergestellten Formkörper beeinträchtigt, und zwar die Festigkeiten sowohl bei Membranen und Hohlfäden als auch bei Fäden verringert.

Man ist daher darum bemüht gewesen, zum einen die Löse- und Verarbeitungstemperatur möglichst niedrig und zum anderen die Lösedauer und die Dauer der Verarbeitung der Lösungen zu Formkörpern möglichst kurz zu halten, weil der Polymerabbau mit steigender Löse- und Verarbeitungstemperatur sowie steigender Löse- und Verarbeitungsdauer zunimmt.

Aber selbst bei verhältnismäßig niedriger Löse- und Verarbeitungstemperatur und selbst wenn man die Löse- und Verarbeitungsdauer (beispielsweise durch Verwendung eines Doppelschneckenextruders) kurz hält, ist der Polymerabbau noch unvertretbar hoch.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die darauf abzielten, den Polymerabbau beim Löse- und Verarbeitungsprozeß der Cellulose zumindest in engen Grenzen zu halten.

Allen diesen Versuchen ist aber bisher der Erfolg versagt geblieben.

Erst mit der vorliegenden Erfindung ist es gelungen, den Polymerabbau so stark zu begrenzen, daß die Lösungen nur noch geringfügig verfärbt sind und die aus den Lösungen hergestellten Formkörper beträchtlich verbesserte technologische Eigenschaften, insbesondere Festigkeiten, aufweisen.

Die bei den bisher bekannten Verfahren aufgetretenen Probleme werden dadurch überwunden.

Als Lösungsmittel für Cellulose haben sich neben den klassi-

schen wie Xanthogenat und Cuoxam besonders tertiäre Aminoxide bewährt und es sind in jüngster Zeit eine Reihe von Verfahren zur Herstellung derartiger Lösungen als Form- und Spinnmassen sowie zur Herstellung von Formkörpern aus diesen Lösungen entwickelt worden, die auf der Basis von tertiären Aminoxiden als Lösungsmittel arbeiten (DE-OS 28 30 683, DE-OS 28 30 684 und DE-OS 28 30 685). Die vorliegende Erfindung baut auf diesen Verfahren auf, indem sie als Lösungsmittel für Cellulose auch tertiäre Aminoxide einsetzt.

Aufgabe der Erfindung war es, Cellulose-Lösungen als Form- bzw. Spinnmassen mit nur geringen Anteilen an niedermolekularen Abbauprodukten durch Lösen von Cellulose in einem tertiären Aminoxid, insbesondere N-Methyl-morpholin-N-oxid zur Verfügung zu stellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Form- bzw. Spinnmasse als Zusatzstoff einzeln oder im Gemisch organische Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen und/oder Glycerinaldehyd enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Zusatz der organischen Verbindung der Abbau der Polymerkette der Cellulose erheblich vermindert wird, so daß nur noch schwach gefärbte Form- bzw. Spinnmassen und aus diesen durch Fällung in Wasser Formkörper erhalten werden, die sich durch verbesserte Festigkeiten auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Form- und Spinnmassen können bis zu 10 Gew.-% andere Polymere enthalten, die sich in tertiären

Aminoxiden lösen wie beispielsweise Cellulosedederivate, Chitosen, Polyamid, Polyacrylate, Polyvinylalkohol, etc.

Die Verwendung von Redukton-Zusätzen, wie L/+) Ascorbinsäure, Trioseredukton und Reduktinsäure zur Herabsetzung der Autoxydationsneigung von Soja- oder Baumwollsamenöl ist bereits bekannt /Nippon Nogei Kagaku Kaishi 45 (1971) Seite 489, Chemical Abstracts Vol. 77, 3944 m (1972).

Diese Öle weisen einen hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere an Linolsäure, auf. Die in diesen Fettsäuren enthaltenen Kohlenstoff-Doppelbindungen werden bei Raumtemperatur allmählich von Luftsauerstoff angegriffen. Als Folge davon tritt eine Verfärbung der Öle ein. Durch den Zusatz von Reduktonen wird erreicht, daß der Luftsauerstoffangriff verlangsamt wird und dadurch die Öle länger haltbar bleiben.

Ebenfalls bekannt ist, Sonnenblumenöl und Linolsäuremethyl-ester zur Verminderung der Autoxydationsneigung bzw. zur Erhöhung der Haltbarkeit Ascorbinsäure und Citronensäure zuzusetzen. Aus der US-PS 3 649 585 ist weiter ein Verfahren bekannt, bei dem zur Erhöhung der Hitzestabilität einem mit Äthylendiamin-bis-stearamid modifizierten ABS-Polymeren Gallussäure zugesetzt wird.

Schließlich ist aus einer japanischen Patentschrift bekannt, daß durch Zusatz von Ascorbinsäure zur Sauerstoffbleiche von Zellstoff Celluloseprodukte mit deutlich höheren Polymerisationsgraden (DP) erhalten werden, als das der Fall ist, wenn ohne Ascorbinsäurezusatz gebliebt wird (Japan. Kokai 7638 508).

Zwischen der Erfindung und dem bekannten Verfahren besteht der Unterschied, daß im einen Fall die Cellulose gelöst ist

(das bedeutet, daß die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zerstört sind) und daß im anderen Falle die Cellulose ungelöst bleibt (das bedeutet, daß die für die Cellulose typische Struktur mit ihren Wasserstoffbindungen zwischen den Polymermolekülen weitgehend erhalten bleibt).

Außerdem ist vorgeschlagen worden, den Polymerabbau der Cellulose beim Löse- und Verarbeitungsprozeß durch Zusatz von Citronensäure und/oder Glukose zu vermindern.

Die dadurch erzielten Verbesserungen bleiben aber deutlich hinter den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ergebnissen zurück.

Als tertiäre Aminoxide kommen alle diejenigen in Betracht, die Cellulose zu lösen vermögen und die gegenüber Wasser stabil sind. Beispiele hierfür sind Dimethyläthanamin-oxid, Triäthylaminoxid, bestimmte monocyclische N-Methylamin-N-oxide, wie N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylpiperidin-N-oxid, N-Methylhomopiperidin-N-oxid, N-Methylpyrrollidin-N-oxid, sowie andere cyclische Aminoxide, bei denen die Aminoxidgruppe außerhalb des Ringes liegt, wie Di-N-methylcyclohexylamin-N-oxid und Dimethylhexylamin-N-oxid.

Als besonders geeignet hat sich N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) erwiesen.

Gegebenenfalls enthält die Form- bzw. Spinnmasse bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels, vorzugsweise 10 - 25 Gew.-%, wobei als Nichtlösungsmittel Wasser, niedrige ein- und mehrwertige Alkohole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, höhersiedende Amine, insbesondere das zum tertiären Aminoxid korrespondierende Amin in Frage kommen.

Die Zusatzstoffe gemäß der Erfindung sind neben Glycerinaldehyd organische Verbindungen, die aus wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom aufgebaut sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an die Kohlenstoffatome 1 und 4 gebunden sind.

Bei der erstgenannten Ausführungsform sind vorzugsweise die benachbarten Kohlenstoffatome, die die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen tragen, durch eine Doppelbindung verbunden.

Hervorragend geeignete Zusatzstoffe sind solche Endiol-Verbindungen, die in  $\alpha$ -Stellung durch eine Carbonyl-Doppelbindung stabilisiert sind, die sogenannten Reduktone.

Beispiele für derartige Verbindungen sind L(+)Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Trioseredukton und Reduktinsäure.

Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die vier Kohlenstoffatome und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems sind, sind ebenfalls als Zusatzstoffe hervorragend geeignet, insbesondere dann, wenn das aromatische Ringsystem ein Benzolkern ist. Solche wirksamen Zusatzstoffe sind Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propyl-

ester, -isopropylester ist.

Andere hervorragend wirksame Zusatzstoffe sind:

Hydrochinon, 4 (Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N'-(2-cyanoäthyl)-1,4 Phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin.

Bei den wirksamsten Zusatzstoffen wie beispielsweise Gallussäurepropylester reicht bereits ein Zusatz von 0,01 Gew.-% bezogen auf die Lösungsmittelmenge. Von den erfindungsgemäß beanspruchten Zusatzstoffen müssen jedoch nicht mehr als 0,5 Gew.-% zugesetzt werden, um die volle Wirksamkeit gegen einen Polymerabbau zu erreichen. Die bereits verwendeten Stoffe zur Verhinderung des Polymerabbaues wie Citronensäure und Glucose müssen zu wenigstens 1,5 Gew.-% zugemischt werden, um eine, verglichen mit den erfindungsgemäßen Zusatzstoffen, deutlich geringere Wirksamkeit zu erzielen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Form- bzw. Spinnmasse, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Cellulose und gegebenenfalls das andere Polymere in einem tertiären Aminoxid, das einen Zusatz der organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels enthält, bei Temperaturen zwischen 70 und 190°C bis zur Auflösung der Cellulose geführt wird.

Bei höheren Konzentrationen der Form- bzw. Spinnmassen an Cellulose ist zweckmäßig, auch bei hohen Temperaturen zu arbeiten, was aber erst durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe möglich wurde. Auch in den Fällen, bei denen andere Polymere beigemischt wurden, wird zweck-

mäßig bei hohen Temperaturen also ca. 150 bis 180°C gearbeitet.

Vor allem dann, wenn die Konzentration der Form- und Spinnmasse an Cellulose nur gering ist und ca. 5 - 8 Gew.-% beträgt, ist es sinnvoll bei Temperaturen zwischen 70 und 100°C zu arbeiten. Um aber die Verweilzeit möglichst gering zu halten und eine hohe Produktionsleistung zu erhalten, wird vor allem dann, wenn die Form- bzw. Spinnmasse nur Cellulose und keine synthetischen Polymeren enthält, das Verfahren bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C durchgeführt. Die optimale Temperatur liegt dabei zwischen 115°C und 130°C.

Da der Zusatzstoff auch nach mehrmaligem Gebrauch noch in vollem Umfange wirksam ist und bei der Abtrennung des Fällmittels aus dem verbrauchten Fällbad im tertiären Aminoxid gelöst bleibt, ist es eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß das Gemisch aus tertiärem Aminoxid, Nichtlösungsmittel und Zusatzstoff aus dem Fällbad der Formgebung zurückgewonnen wurde.

Das Nichtlösungsmittel der Form- bzw. Spinnmasse und das Fällmittel zur Formgebung sind im allgemeinen identisch. Bevorzugt wird dazu Wasser eingesetzt. Die Abtrennung des überschüssigen Fällmittels erfolgte bisher ohne Beeinträchtigung der Wiederverwendbarkeit durch Verdampfen in einem Dünnschichtverdampfer.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Form- bzw. Spinnmasse zur Herstellung von Formkörpern, wie Fäden, Folien oder Membranen in Form von Hohlfäden, Schlauch- oder Flachfolien. Zur Herstellung solcher Formkörper wird die Form- bzw. Spinnmasse in bekannter Weise durch geeignete

Düsen in ein Fällbad extrudiert. Als Fällbad kommen solche Flüssigkeiten und Lösungen in Betracht, die mit dem tertiären Aminoxid mischbar sind. Hier sind Wasser, niedere ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Amine und insbesondere wässrige Lösungen zu nennen. Die genannten Stoffe können für sich oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Zur Beeinflussung der Koagulation enthält das Fällbad in bevorzugter Weise bis zu 40 Gew.-% tertiäres Aminoxid.

Die folgenden Versuche erläutern die Erfindung:

1. Standartisierter Löse- und Fällprozeß

2 g (10 %) Cellulose (Type B 800), 0,6 g (3 %) Zusatzstoff und 17,4 g (87 %) N-Methyl-Morpholinoxid (=NMMO) mit einem Wassergehalt von etwa 13,5 Gew.-%, bezogen auf die Aminoxidmenge, werden sorgfältig vermischt und in einem Glasrohr (Innendurchmesser 22 mm, Länge 170 mm), das mit einem Mantel umgeben ist, durch den auf 150°C gehaltenes Silikonöl strömt, 20 Minuten erhitzt. Während der Dauer der Erhitzung wird mit einem eng in das Rohr eingepaßten Schneckenrührer gerührt.

Anschließend wird die Cellulose in Wasser ausgefällt, mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer (Waring Blender) zerkleinert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Die gesamte wässrige Phase wird auf unter 300 ml gehalten und für die spektralfotometrische Untersuchung mit Wasser auf 300 ml aufgefüllt.

Die ausgefällte Cellulose wird weiter mit reichlich Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen und schließlich 24 Stunden bei 60°C im Vakuum-Trockenschrank getrocknet.

## 2. Polymerisationsgrad der gefällten Cellulose

Der Polymerisationsgrad (DP) der Cellulose wird viskosimetrisch an Cellulose-Lösungen in Cuen bei 25 °C nach der in der Zeitschrift Papier 10 (1956) Seite 135 beschriebenen Methode bestimmt.

Die Bestimmung der Lösungsviskosität (LV) sowie die Errechnung des DP daraus wird folgendermaßen vorgenommen:

### DP-Bestimmung an Cellulose

Der Polymerisationsgrad (DP) wird aus der Lösungsviskosität (LV) von Celluloselösungen in Cuen errechnet. Zufriedenstellende Ergebnisse für den DP wurden bei Verwendung eines Ubbelohde-Viskosimeters mit einem Kapillarendurchmesser von 0,87 mm nur im LV-Bereich zwischen 1,5 und 2,5 erhalten. Der DP-Berechnung liegen folgende 2 Beziehungen zugrunde:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{red.}}}{1+k \cdot \eta_{\text{spez.}}} \quad k = 0,29 \quad [\eta] = 0,82 \times 10^{-3} P_w^{0,9}$$

Man erhält hierbei den DP als Gewichtsmittel ( $P_w$ ).

Die nach der Fällung der Cellulose erreichbaren DP-Werte sind in Tabelle I für eine Reihe von Zusatzstoffen zusammengestellt (Standardbedingung).

Es wird weiter der Einfluß der Zusatzstoffe auf den Celluloseabbau bei verschiedenen Konzentrationen verfolgt. In Tabelle IIA und IIB sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Bei Gallussäurepropylester und Gallussäure werden zusätzlich

Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Polymerabbaues sowie der Gewichtsverlust der Cellulose beim Löse- und Fällprozeß ermittelt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen III, IV und V zusammengefaßt.

### 3. Farbe des NMNO-haltigen Wasserextraktes

Der weitaus größte Teil der niedermolekularen, gefärbten Abbauprodukte der Cellulose geht während des Fällprozesses in die Wasserphase über und wird spektralfotometrisch erfaßt. Diese Untersuchung macht zwar keine direkten Aussagen über den Zustand des gefällten Polymeren, die Farbe des Extraktes korreliert jedoch in den meisten Fällen mit der des gefällten Polymeren.

Extinktionsmessung der Wasserextrakte.

Die spektralfotometrischen Messungen beziehen sich auf die oben erwähnte wäßrige Extraktmenge von 300 ml. Gemessen wird in Glasküvetten mit 10 mm Schichtdicke im Wellenlängenbereich von 300 bis 750 nm. Die Extinktion der Proben wird gegen Wasser gemessen.

Zur Berechnung des Extinktionsquotienten, der der Quotient aus der Extinktion der Probe mit Zusatzstoff und einer gleichbehandelten Probe ohne Zusatzstoff ist, werden die Extinktionswerte bei  $\lambda = 550$  nm herangezogen.

Dunklere Extrakte als die der Vergleichsproben führen zu Zahlenwerten  $> 1$ , hellere und somit bessere zu solchen  $< 1$ . Die Ergebnisse sind aus der letzten Spalte der Tabelle I und IIA zu ersehen.

#### 4. Polymerverlust bei der gefällten Cellulose

Während des Löseprozesses wird die eingesetzte Cellulose oxydativ abgebaut.

Der dabei auftretende Polymerverlust bei der gefällten Cellulose ist bei längerer Lösezeit und/oder höherer Löse-temperatur teilweise beträchtlich, wie aus den Tabellen IV und V ersichtlich ist.

#### 5. Versuche mit dem Extruder

Mit diesen Versuchen sollte geprüft werden, ob die in Labor-versuchen erhaltenen Ergebnisse auch am Extruder erreichbar sind.

Es werden mit einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungs-zone Cellulosemembranen unter Verwendung von Lösungen mit und ohne Zusatzstoff hergestellt.

Die Verarbeitungsbedingungen sind in Tabelle VIA zusammen-gestellt.

In Tabelle VIB sind die Ergebnisse aufgeführt.

Wegen des nur noch geringen Abbaues der Cellulose bei den Versuchen mit Zusatzstoffen ist die Form- bzw. Spinnmasse höherviskos als eine solche ohne Zusatzstoff bei gleicher Cellulosekonzentration. Die Cellulosekonzentration der Spinn-

lösung muß daher gegenüber der nicht mit Zusatzstoffen versehenen erniedrigt werden, um übliche Form- bzw. Spinnbedingungen zu erreichen.

#### 6. Herstellung von Dialysemembranen

Ein Gemisch aus 7 bis 25 Gew.-% Cellulose und 75 bis 93 Gew.-% NMMO, jeweils bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, wird in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone in maximal 4 Min. bei einer Temperatur von 150°C in Lösung gebracht und durch eine Breitschlitzdüse, Ringschlitzdüse oder Hohlfadendüse extrahiert, gewaschen und nach Zusatz von Weichmacher unter Schrumpfbehinderung bei Temperaturen zwischen 50 und 110°C getrocknet und aufgewickelt.

#### Diskussion der Ergebnisse:

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich folgendes ablesen:

Unter den Standardbedingungen erleidet die Cellulose (Type B 800) ohne Zusatzstoff einen Polymerabbau von DP = 795 auf DP = 185, also um 77 % des Ausgangswertes. Mit guten Zusatzstoffen beträgt dagegen der DP-Abfall maximal nur 5 Gew.-%.

Die günstigsten Zusatzstoffkonzentrationen liegen bei Gallussäure, Pyrogallol und L(+)Ascorbinsäure bei 0,5 Gew.-% und bei Gallussäurepropylester sogar nur bei 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Lösungsmittelmenge.

Bei Verwendung von Gallussäure als Zusatzstoff in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% kann das Cellulose-Lösungsmittelgemisch /NMNO, Wasser, Gallussäure) mehrfach zum Lösen von

Cellulose verwendet werden. Selbst nach fünfmaligem Einsatz des Lösungsmittelgemisches wird die Cellulose nicht stärker abgebaut als beim ersten Einsatz, was bedeutet, daß der Zusatzstoff praktisch nicht verbraucht wird.

Die mehrfache Verwendungsmöglichkeit des Lösungsmittelgemisches stellt einen großen Vorteil dar.

Selbst bei hohen Lösetemperaturen wird die Cellulose bei den Proben mit Zusatzstoffen nur geringfügig abgebaut (vgl. Tabelle III und IV).

Die Cellulose wird, wenn sie bei hoher Temperatur längere Zeit, d.h. 40 oder 60 Min., gelöst wird, normalerweise stark abgebaut und weist nur noch einen entsprechend niedrigen DP ( $< 20\%$  des Ausgangs-DP) auf.

Bei Verwendung von Lösungen mit Zusatzstoffen ist im Gegen- satz dazu weder ein Zeit- noch ein temperaturabhängiger DP-Verlust zu beobachten. Auch die Polymerverluste sind stets um mindestens 70 % niedriger als bei Proben ohne Zusatzstoff (vgl. Tabellen IVA bis D und V).

Gallussäurepropylester verhindert nicht nur den Polymerabbau fast vollständig, sondern ist auch noch in sehr geringen Konzentrationen wirksam.

Zu diesen Vorzügen kommt noch, daß die Farbe der Lösung und des Extraktes sehr hell ist.

Die im Labor gefundenen Ergebnisse lassen sich am Extruder bestätigen. Eine gewisse Schwierigkeit stellt allerdings die sehr hohe Viskosität der Cellulose-Lösungen mit Zusatzstoffen dar. 20%ige Lösungen, die normalerweise noch gut zu Membranen

zu vergießen sind, können mit Zusatzstoffen nur bei höheren Temperaturen verarbeitet werden, was aber wegen des erfundungsgemäßen Zusatzstoffes ohne Schwierigkeiten möglich wurde.

Bei Spinnversuchen für hochfeste Fäden unter Verwendung von Form- bzw. Spinnmassen mit Gallussäure als Zusatzstoff beträgt der DP der Fäden trotz der um 40°C höheren Verarbeitungstemperatur und der verzehnfachten Verweilzeit noch 650.

Gemahlener Buchensulfitzellstoff (Type B 800) mit einem Ausgangs-DP von 795 wird unter Standardbedingungen normalerweise auf einen DP von 185 abgebaut und ist deshalb für die Herstellung von hochwertigen Fäden, Folien oder Membranen bisher als ungeeignet angesehen worden.

Bei Verwendung einer Lösung mit Gallussäurepropylester als Zusatzstoff wird dagegen der Abbau auf einen DP von 787 reduziert, so daß nunmehr sogar die Herstellung von hochfesten Fäden aus minderwertiger Zellstofftype möglich wurde.

Gemahlener Fichtensulfitzellstoff (Type FDY 600) weist einen Ausgangs-DP von 1535 auf.

Unter Standardbedingungen wird dieser normalerweise auf einen DP von 237 reduziert, bei Verwendung einer Lösung mit Gallussäure als Zusatzstoff wird dagegen der DP nur auf 1244 herabgesetzt.

Tabelle I:

Zusatzstoff	Konzentration bei LV- Messung [g/1]	Lösungsviskosität LV [ $\eta$ ]	Grenzviskosität LV [ $\eta$ ]	polymerisationsgrad $P_w$	Extinktionsquotient bei = 550 nm
Gallussäurepropylester	1,67	1,657	0,331	786,6	0,26
Gallussäure	1,67	1,611	0,391	742,5	0,74
Pyrogallol	1,67	1,533	0,301	703,6	1,42
L(+)Ascorbinsäure	5,0	3,399	0,233	662,1	5,44
- DL Glycerinaldehyd	5,0	3,042	0,257	592,3	13,0
N-Cyclohexyl-N'-isopropyl-1,4-phenylenediamin	2,5	1,754	0,248	569,3	1,24
1,4-Phenylenediamin	5,0	2,857	0,241	553,7	0,33
N-Cyclohexy-N'-phenyl-1,4-Phenylenediamin	5,0	2,752	0,232	530,5	0,43
Hydrochinon	5,0	2,671	0,225	512,3	2,35
4-Methylamino-phenolsulfat	5,0	2,611	0,220	493,4	0,95
Vergleich ohne Zusatz	5,0	1,517	0,09	185,0	1,00
Vergleich mit Citronensäure	5,0	2,402	0,199	447,8	0,34

0047929

- 17 -

A3GW31954

Tabelle IIA:

Wirksamkeit einiger Zusatzstoffe bei verschiedenen Konzentrationen (Standardbedingungen)

Zusatzstoffmenge g/1	Konzentration Lösungs- b. LV-Messung viskosität P <sub>W</sub>	Grenzvis- kosität P <sub>W</sub>	Polymerisat- ionsgrad	Extinktions- quotient bei 550 nm
3,0 Gallussäure	1,67	1,611	0,311	742,5 0,74
1,0 Gallussäure	1,67	1,532	0,277	643,8 0,73
0,5 Gallussäure	1,67	1,546	0,283	660,1 0,84
0,2 Gallussäure	5,0	1,936	0,147	319,5 0,78
0,1 Gallussäure	5,0	1,539	0,0932	192,3 1,83
<hr/>				
1 3,0 Pyrogallol	1,67	1,588	0,301	708,6 1,42
1,0 Pyrogallol	1,67	1,498	0,261	606,1 1,11
0,5 Pyrogallol	1,67	1,56	0,289	676,5 1,09
<hr/>				
3,0 L(+) Ascorbinsäure	5,0	3,399	0,283	662,1 5,44
1,0 L(+) Ascorbinsäure	5,0	3,074	0,259	598,7 1,87
0,5 L(+) Ascorbinsäure	5,0	2,629	0,221	502,7 1,17
<hr/>				
3 Gallussäurepropyl- ester	1,67	1,657	0,331	786,6 0,78
1 " " 1,67	1,565	0,291	682,1 0,23	
0,5 " " 1,67	1,624	0,317	749,5 0,30	
0,3 " " 1,67	1,618	0,314	742,7 0,44	
0,2 " " 1,67	1,611	0,311	734,8 0,47	
0,1 " " 1,67	1,601	0,307	723,4 0,34	
0,05 " " 1,67	1,621	0,316	746,1 0,34	
0,03 " " 1,67	1,603	0,3079	725,7 0,45	
0,01 " " 1,67	1,607	0,3097	730,2 0,53	

Tabelle IIB:

Mehrmaliges Verwenden von NMMO mit 0,5 Gew.-% Gallussäure als Zusatzstoff.

Lösetemperatur °C	Lösezeit in Min.	Konzen- tration [g] [l]	Lösungs- viskosität [η]	$P_w$
150	20	5	2,808	0,237 543,0
150	20	5	2,955	0,250 574,4
150	20	5	2,820	0,238 545,8
150	20	5	3,144	0,264 612,6
150	20	5	2,799	0,236 540,9
170	60	5	2,108	0,168 369,4

Tabelle III:

Temperaturabhängigkeit des Polymerabbaues mit 0,5 Gew.-%  
und ohne Gallussäure bei 20 Min. Versuchsdauer.

Heizbad- tempera- tur °C	Zusatz- stoff	Konz. [g] l	Lösungs- viskosi- tät	[ $\eta$ ]	$P_w$	Polymer- verlust in %
150	-	5	1,567	0,097	201,9	14,6
150	+	5	3,754	0,306	721,1	3,6
160	-	5	1,459	0,081	164,6	7,6
160	+	5	3,358	0,280	653,1	4,2
170	-	5	1,495	0,087	177,0	10,7
170	+	5	3,283	0,275	639,2	3,6
180	-	5	1,379	0,068	136,1	9,6
180	+	5	3,198	0,269	623,0	3,6

Tabelle IVA:

Zeitabhängigkeit des Polymerabbaues mit 0,5 Gew.-%  
und ohne Gallussäure bei 180°C Heiztemperatur.

Versuchs- dauer in Min.	Zusatz- stoff	Konz. [g] l	Lösungs- viskosi- tät	[ $\eta$ ]	$P_w$	Polymer- verlust in %
20	-	5	1,379	0,068	136,1	9,6
20	+	5	3,198	0,269	623,0	3,4
40	-	5	1,528	0,042	188,6	29,5
40	+	5	3,512	0,291	681,3	11,2
60	-	8	1,651	0,069	136,6	etwa 35
60	+	3,33	1,867	0,208	468,7	etwa 10

Tabelle IVB:

wie IVA, aber bei 170°C Heizbadtemperatur

Versuchs- dauer in Min.	Zusatz- stoff	Konz. [g] [l]	Lösungs- viskosi- tät [η]	$P_w$	Polymer- verlust in %
20	-	5	1,495	0,087	177,0
20	+	5	3,283	0,275	639,2
40	-	5	1,383	0,069	137,6
40	+	5	3,133	0,264	610,4
60	-	10	1,958	0,075	151,0
60	+	3,33	2,034	0,239	546,6

Tabelle IVC:

wie IVA, aber bei 160°C Heizbadtemperatur

20	-	5	1,459	0,081	164,6	7,6
20	+	5	3,358	0,280	653,1	-4,2
40	-	5	1,499	0,087	178,6	15,7
40	+	5	2,95	0,249	573,4	3,6
60	-	10	1,867	0,069	153,2	
60	+	1,67	1,470	0,248	571,0	

Tabelle IVD:

wie IVA, aber bei 150°C Heizbadtemperatur

20	-	5	1,567	0,097	201,9	14,6
20	+	5	3,754	0,306	729,1	3,6
40	-	5	1,476	0,084	170,6	9,1
40	+	5	3,279	0,274	638,4	0,8
60	-	5	1,453	0,080	162,5	
60	+	3,33	2,14	0,257	596,1	

0047929

- 21 -

A3GW31954

Tabelle V:

Zeitabhängigkeit des Polymerabbaues mit 0,5 Gew.-%  
und ohne Gallussäure bei 180°C Heizbadtemperatur.

Versuchs- dauer in Min.	Zusatz- stoff	Konz. [g] [l]	Lösungs- viskosi- tät	[ $\eta$ ]	$P_w$	Polymer- verlust in %
20	+	2	1,816	0,330	783,4	5,8
20	-	5	1,529	0,092	188,9	15,2
40	+	2	1,773	0,316	746,1	5,8
40	-	5	1,496	0,087	177,5	35,5
60	+	2	1,803	0,326	772,2	12,9
60	-	5	1,463	0,082	166,0	32,8

- 22 -

Tabelle VIA:

Versuch	Cellulosekonzentration der Lösung in Gew.-%	Zusatzstoff	Extruder-drehzahl (Min.)	Extruder-temperatur	Spinnpumpen Fördermenge ml/Min.	Druck hinter schlitz	Abzugsgeschw.
					Spinn-pumpe bar	weite (m/Min.)	geschw. (m/Min.)
52 A/B	20 %	Type B 800	3 % Ascorbinsäure	150	100/120	15,8-31,6	100 Lösung zu viskos.
52 C	10 %	Type B 800	1,5% "	250	120	31,6	bei Extruder temp. nicht verspinnbar
53	15 %	Type B 800	1,5% "	290	100	31,6	- 22 -

Tabelle VIB:

Versuch	Dicke $\mu\text{m}$	Bruchlast naß	Bruchdehnung längs naß	Bruchdehnung längs naß	Lösungsviskosität in Cuen C in g/1 LV	Grenzviskosität [ $\eta$ ]	Polymerisationsgrad $P_w$
52 A				5	2,958	0,25	575,6
52 B				2,5	1,778	0,254	585,1
52 C	80	23	ca. 1000	ca. 30	2,5	1,887	0,282
53	70	31,5	1552	17,9	3	2,094	0,277
							DP der Ausgangscellulose:
							795

Patentansprüche

1. Form- bzw. Spinnmasse bestehend aus 4,99 - 25 Gew.-% Cellulose, 95 - 50 Gew.-% eines tertiären Aminoxids, gegebenenfalls bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.-% anderen Polymeren jeweils bezogen auf das Gewicht der Form- bzw. Spinnmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Form- bzw. Spinnmasse als Zusatzstoff einzeln oder im Gemisch organische Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen, und/oder Glycerinaldehyd enthält.
2. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.
3. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an die Kohlenstoffatome 1 und 4 gebunden sind.
4. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarten Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verbunden sind.
5. Form bzw. Spinnmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die andere Doppelbindung eine Carbonyl-doppelbindung ist.

6. Form- bzw. Spinnmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung L(+) Ascorbinsäure ist.
7. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vier Kohlenstoffatome und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems sind.
8. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ringsystem ein Benzolkern ist.
9. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 8 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propylester, -isopropylester ist.
10. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 8 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Hydrochinon, 4(Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N'-(2-cyanoäthyl)-1,4 Phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin ist.
11. Form- bzw. Spinnmasse gemäß Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 0,5 Gew.-% der organischen Verbindung, bezogen auf die Lösungsmittelmenge enthält.
12. Verfahren zur Herstellung der Form- bzw. Spinnmasse nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose und gegebenenfalls das andere Polymere in einem tertiären Aminoxid, das einen Zusatz der organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels enthält, bei Temperaturen zwischen 70 und 190°C bis zur Auflösung der Polymeren gerührt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 100 und 150°C liegt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 115 und 130°C liegt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 12 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus tertiärem Amin-oxid, Nichtlösungsmittel und Zusatzstoff aus dem Fällbad der Formgebung zurückgewonnen wurde.
16. Verwendung der Form- bzw. Spinnmassen gemäß Ansprüchen 1 - 11 zur Herstellung von Formkörpern wie Fäden, Folien oder Membranen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung der Form- bzw. Spinnmasse aus 4,99 - 25 Gew.-% Cellulose, 95 - 50 Gew.-% eines tertiären Aminoxids, gegebenenfalls bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.-% anderen Polymeren jeweils bezogen auf das Gewicht der Form- bzw. Spinnmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose und gegebenenfalls das andere Polymere mit einem tertiären Aminoxid, welches gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels enthält, zusammen mit organischen Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen, und/oder Glycerinaldehyd einzeln oder im Gemisch bei Temperaturen zwischen 70 und 190 °C bis zur Auflösung der Polymeren gerührt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der organischen Verbindung an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der organischen Verbindung an die Kohlenstoffatome 1 und 4 gebunden sind.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarten Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verbunden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die andere Doppelbindung eine Carbonyldoppelbindung ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung L(+) Ascorbinsäure ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vier Kohlenstoffatome der organischen Verbindung und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ringsystem ein Benzolkern ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propylester, -isopropylester ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Hydrochinon, 4(Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin ist.
11. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 0,5 Gew.-% der organischen Verbindung, bezogen auf die Lösungsmittelmenge zugesetzt werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, Temperatur zwischen 100 und 150 °C liegt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 115 und 130 °C liegt.

0047929

A3GW31954

- 3 -

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus tertiärem Aminoxid, Nichtlösungsmittel und Zusatzstoff aus dem Fällbad der Formgebung zurückgewonnen wird.
15. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 - 14 erhaltenen Form- bzw. Spinnmassen zur Herstellung von Formkörpern wie Fäden, Folien oder Membranen.



10/088751

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM**  
**GEBIET DES PATENTWESES**

**PCT**

REC'D 08 OCT 2001

WIPO PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

15 T

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  Alc 4/PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen  PCT/DE00/03408.	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  29/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)  07/10/1999	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK  D01F2/00			
Anmelder  ALCERU SCHWARZA GMBH et al.			

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5-Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>	
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>	

Datum der Einreichung des Antrags  24/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  04.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 eprmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Simmerl, R Tel. Nr. +49 89 2399 8515





**INTERNATIONALER VORLAUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17): Beschreibung, Seiten:*

1-8 ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-8 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:



**INTERNATIONALER VORLAUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-8
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**



Zu Abschnitt V.:

1. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1, 7 und 8 ist neu gegenüber den im Recherchenbericht zitierten Dokumenten (Art. 33(2) PCT), da keines davon ausdrücklich einen Zellstoff mit einem bestimmten Carboxylgruppengehalt erwähnt.
2. Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche beruht nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33(3) PCT). Wie der vorliegenden Anmeldung und den Dokumenten des zitierten Standes der Technik zu entnehmen ist, ist das anmeldungsgemäße Verfahren, bis auf den Einsatz des speziellen Zellstoffes, seit längerem bekannt. Zudem offenbart die Druckschrift (D1), Rogowin S A: 'Chemiefasern', VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1960, XP002161407 (Seiten 168/169, Kapitel 7.314) eine allgemeine, immobile Eigenschaft von gebleichter Zellulose, nämlich daß Verfärbung und Abbau bei höheren Temperaturen auf das Vorhandensein von Carboxylgruppen zurückzuführen sind. Dies ist allgemeines Fachwissen, daß jedem Experten geläufig ist, der gebleichte Zellulose verwendet. Die in (D1) beschriebenen Eigenschaften bestehen unabhängig davon, in welchem Verfahren die Zellulose eingesetzt wird oder ob möglicherweise ein bestimmtes Lösungsmittel mit abgebaut wird. Es ist auch zu erwarten, daß der Abbau unabhängig davon auftritt, ob der Zellstoff trocken oder in Lösung erhitzt wird.

Die Verwendung von Cellulose mit einem bestimmten Carboxylgruppengehalt ist rein willkürlich und damit nicht erfinderisch. Stellt sich nämlich der Fachmann die Aufgabe, den Celluloseabbau zu vermindern (Anmeldung, Seite 2, dritter Absatz), so kann er aus (D1) unmittelbar entnehmen, daß dazu der Carboxylgruppengehalt der Cellulose möglichst klein gehalten werden muß. Es bleibt sich gleich, wie das letztlich geschieht; ob durch Blockierung der Carboxylgruppen, wie in (D1), oder allgemein dadurch, daß bereits im Ausgangsprodukt der Anteil an Carboxylgruppen möglichst klein gehalten wird. Es ist in jedem Fall vorhersehbar, daß bei einem geringen Anteil an Carboxylgruppen der Abbau geringer sein wird als bei einem hohen Anteil. Die Auswahl des anspruchsgemäßen Carboxylgruppengehaltes führt auch zu keinem besonderen technischen Effekt; sie richtet sich lediglich danach, welchen Grad an Abbau und Verfärbung der Fachmann zu akzeptieren bereit ist.



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/03408

3. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT): gegeben

